No d'ordre : 214

THÈSES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

par
Jean-Michel BIEDERMANN
Ingénieur-Chimiste E S C M

1ère THÈSE

Sur quelques Propriétés de l'α - Cyanoéthylacroléine et de ses Acétals

2ème THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. G. OURISSON . . . . . Président

J. STEITH
F. WEISS
J.-P. FLEURY
. . . . . Examinateurs

No d'ordre : 214

THÈSES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le titre de
DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Michel BIEDERMANN
Ingénieur-Chimiste E S C M

1ère THÈSE

Sur quelques Propriétés de l'α - Cyanoéthylacroléine et de ses Acétals

2ème THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Octobre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. G. OURISSON . . . . . Président

J. STEITH
F. WEISS
J.-P. FLEURY
. . . . . Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE
G.MILLOT

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN
G. CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY,
Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET,
A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE,
P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL,
Ch.SADRON, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT,
H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire: R.WEIL.

Professeurs :

H.J.MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A.ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
R.LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale

B.WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.GOCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P.TAGLANG	T.	Physique
J.P.LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B.DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J.COGNE	T.T.P.	Géologie
A.FUCHS	T.	Ménanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
R.WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M.ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
F.NORGUET	T.	Analyse supérieure
R.CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M.BRINI	P.S.C.	Chimie
G.PERNY	P.S.C.	Physique
R.BARO	P.S.C.	Physique
H.DURANTON	P.S.C.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.LERAY	P.S.C.	Physique
J.P.SCHWING	P.S.C.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
J.M.BLOCH	T.	Chimie
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie

J.LUCAS ..... P.S.C. Géologie
G.GLAESER ..... T. Mathématiques
J.J.THIEBOLD ..... P.S.C. Biologie animale
J.H.WEIL ..... P.S.C. Chimie biologique
D.FOATA ..... P.S.C. Mathématiques.

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT ..... Physique

R.MARCHESSAULT ..... Physicochimie macromoléculaire
G.LUMER ..... Mathématiques
R.MORIARTY ..... Chimie organique
J.AUSLANDER ..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H.DANAN ..... Physique
Mme WINTER Ch. ..... Physique
J.P.EBERHART ..... Minéralogie
Mme D.CAGNIANT ..... Chimie
X.FERNIQUE ..... Mathématiques
J.STREITH ..... Chimie
F.GAUTIER ..... Physique propédeutique
G.SUTTER ..... Physique électronique
J.L.VERDIER ..... Mathématiques
J.M.LEHN ..... Chimie
Cl.ROBERT ..... Physique
Mr.LACROUTE ..... Biologie végétale
M.GOUNOT ..... Botanique
J.PRADINES ..... Mathématiques
A.GIRARDIE ..... Biologie animale
F.BECKER ..... Physique mathématique
J.DEHAND ..... Chimie minérale
Cl.GODBILLON ..... Mathématiques
M.KAROUBI ..... Mathématiques
A.MIGNOT ..... Mathématiques appliquées

Maître de Conférences Associé :

V.AVANISSIAN ..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0021

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Jean-Pierre FLEURY

A MA FEMME

A MES PARENTS

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué de 1965 à 1968 au Laboratoire de Chimie Organique Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Qu'il me soit permis tout d'abord d'exprimer à mon maître, le professeur Jean-Pierre FLEURY, mes sentiments de vive reconnaissance pour l'intérêt constant et la grande sollicitude avec lesquels il a toujours guidé mes recherches.

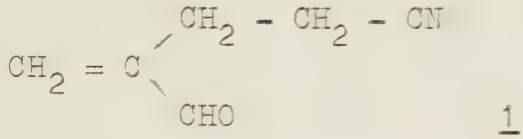
Je tiens ici à exprimer toute ma gratitude à la Société UGINE-KUHLMANN dont l'appui matériel a rendu possible l'accomplissement de ce travail. Je remercie particulièrement Messieurs LONG et DE LACHEISSERIE pour l'intérêt bienveillant qu'ils m'ont toujours témoigné.

Je me dois également de remercier pour ses précieux conseils Monsieur WEISS, du Centre de Recherches de Pierre-Bénite, qui a été à l'origine de ce travail.

Mon respectueux hommage va aussi à tous mes anciens professeurs auxquels je dois ma formation scientifique.

I N T R O D U C T I O N

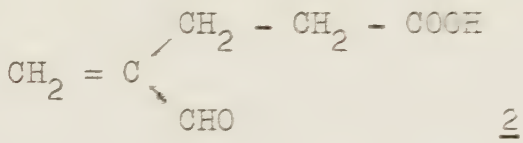
F.Weiss et collab. (1) ont synthétisé il y a quelques années l'α-cyanoéthyl acroléine 1.



1

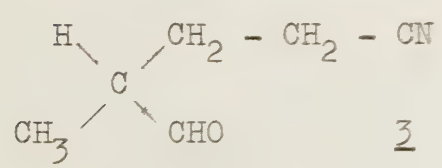
Par la suite ces mêmes auteurs ont étudié différentes transformations de cet aldéhyde par hydrolyse, réduction ou oxydation (2).

- L'hydrolyse en aldéhyde-acide non saturé 2 a été obtenue après protection de la fonction aldéhyde par acétalisation.

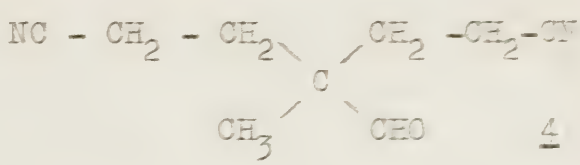


2

- La réduction sélective de la double liaison a permis d'atteindre l'aldéhyde nitrile saturé 3, difficilement accessible par cyanoéthylation du proprionaldéhyde.



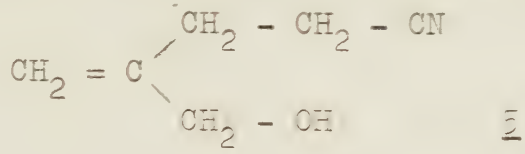
3



4

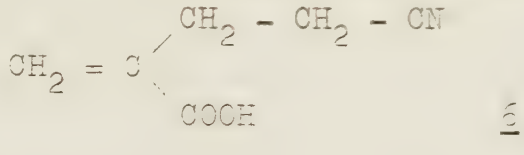
La cyanoéthylation de 3 conduit facilement au dérivé dicyanoéthylé 4.

- Par réduction sélective de la fonction aldéhyde de 1 on obtient l'alcool β-cyanoéthyl allylique 5



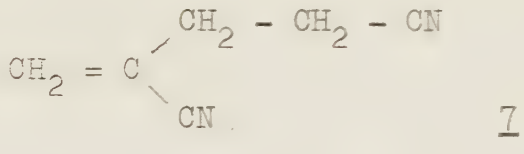
5

- Par oxydation sélective de la fonction aldéhyde de 1 on accède à l'acide α-cyanoéthyl acrylique 6



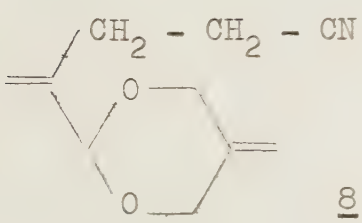
6

- La déshydratation de l'oxime de 1 fournit le dinitrile α-méthylène glutarique 7

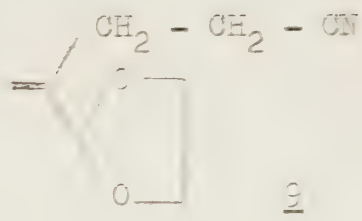


7

Par ailleurs, une étude de la pyrolyse des acétals 8 et 9 de l'aldéhyde 1 a mis en évidence la formation de quantités importantes d'acétonitrile par dégradation thermique (3).



8



9

L'importance potentielle de l'α-cyanoéthyl acroléine en tant que produit organique de départ nous a incités à l'étude d'autres domaines de réaction de cette substance. Nous avons plus particulièrement entrepris l'étude de la réactivité de cet aldéhyde vis-à-vis de dérivés maloniques.
Ceci nous a amené à reprendre dans le détail la condensation d'aldéhydes α ,β-éthyléniques sur des méthylènes actifs; il nous est en effet apparu que certains aspects de ces réactions étaient jusqu'alors fort mal connus.

Nous avons par ailleurs repris l'étude du mécanisme de la formation d'acétonitrile mentionnée précédemment, ceci d'ailleurs dans le cadre d'une étude plus générale de la fragmentation thermique d'acétals linéaires et cycliques de l'aldéhyde 1.

Les différents aspects de ce travail seront par conséquent exposés selon le plan suivant:

I. Préparation de l'α-cyanoéthyl acroléine et de ses acétals.

II. Condensation d'aldéhydes α,β -éthyléniques sur des dérivés maloniques (étude stéréochimique).

III. Condensation de l'α-cyanoéthyl acroléine sur des dérivés maloniques.

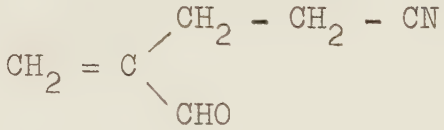
IV. Etude de la fragmentation thermique d'acétals linéaires et cycliques de l'α-cyanoéthyl acroléine; mécanisme de formation d'acétonitrile.

CHAPITRE I

P r o d u i t s de d é p a r t

I. PREPARATION DE L'α-CYANOETHYL ACROLEINE 1

F.Weiss et R.Rusch (4) ont été les premiers à préparer l'α-cyanoéthyl acroléine 1 (formyl-4 pentène-4 nitrile).



1

Le processus général de synthèse est le suivant:

- Blocage de la double liaison de l'acroléine par synthèse diénique avec formation d'un adduct (cyclopentadiène ou anthracène).
- Cyanoéthylation de cet adduct par l'acrylonitrile en milieu basique.
- Pyrolyse rétrodiénique de l'adduct cyanoéthylé conduisant à l'aldéhyde 1.

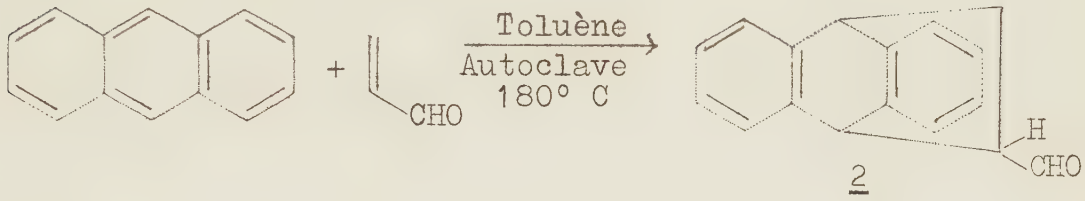
Weiss et Rusch proposent le passage soit par un adduct avec l'anthracène, soit par un adduct avec le cyclopentadiène.

Nous avons repris ces deux processus de préparation afin de définir celui qui nous permettrait d'accéder dans les meilleures conditions à l'α-cyanoéthyl acroléine.

1) Préparation par cyanoéthylation de l'adduct anthracène/acroléine

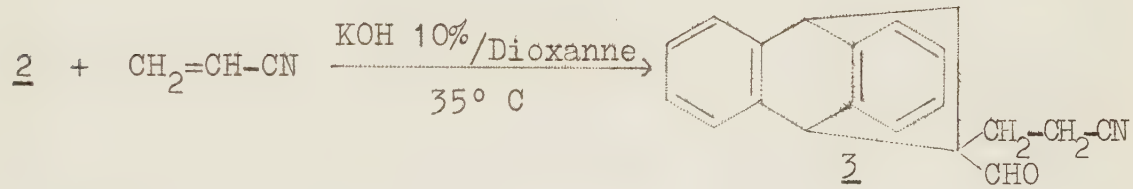
La préparation comporte les étapes suivantes:

- formation de l'adduct: (5)



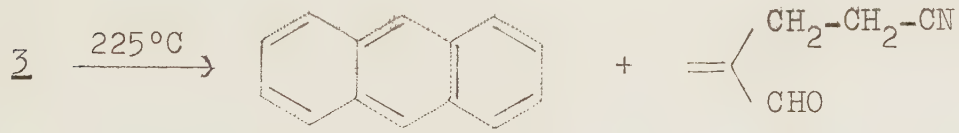
2

- cyanoéthylation de l'adduct 2



3

- réaction rétrodiénique par pyrolyse de l'aldéhyde 3



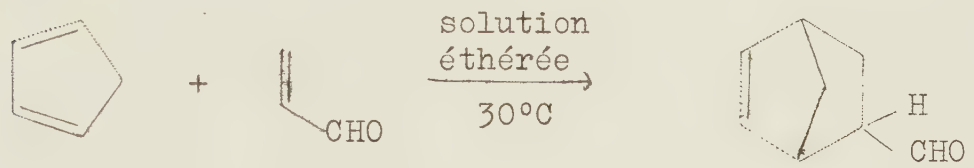
Les deux premiers stades s'effectuent sans grandes difficultés; par contre la pyrolyse est bien plus délicate à réaliser: en effet la cyanoéthyl acroléine formée est mélangée à de grandes quantités d'anthracène dont il est difficile de se débarasser.

Pour ces raisons nous avons par la suite abandonné ce mode de préparation.

2) Préparation par cyanoéthylation de l'adduct cyclopentadiène/acroléine

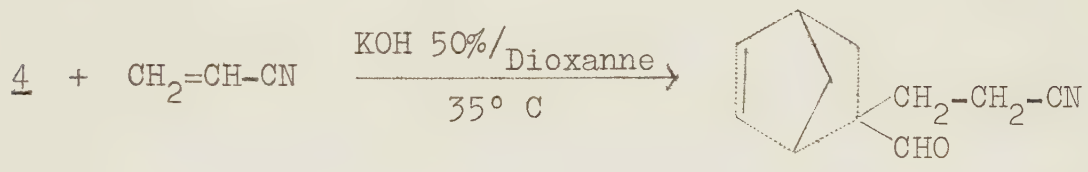
La préparation comporte les étapes suivantes:

- formation de l'adduct: (6)



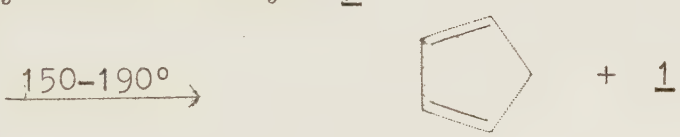
4

- cyanoéthylation de l'adduct 4



5

- pyrolyse de l'aldéhyde 5



L'adduct 4 se prépare très facilement avec des rendements variant entre 80 et 90%.

Nous n'avons jamais isolé l'intermédiaire 5; la réaction rétrodiénique a en effet lieu au cours de la distillation du mélange réactionnel de cyanoéthylation, et l'on obtient directement la cyanoéthyl acroléine 1.

Ce processus de synthèse appelle plusieurs remarques:

- nos premiers essais de cyanoéthylation nous ont donné des rendements médiocres de l'ordre de 10 à 15% par rapport à l'adduct 4, et nous observions dans certains cas la formation de β-hydroxy proprionitrile dont le point d'ébullition est voisin de celui de 1.

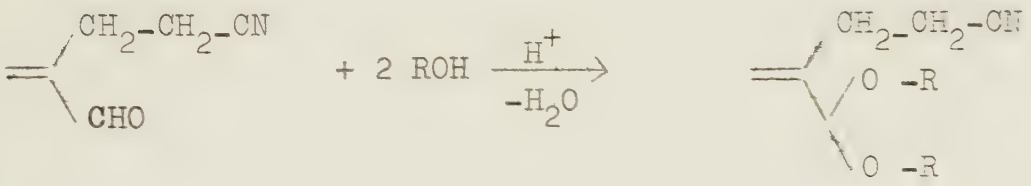
Après de nombreux tâtonnements, nous avons pu définir comme suit les facteurs importants de cette réaction:

- nécessité d'un milieu suffisamment basique pour la cyanoéthylation,
- amorçage de la réaction par chauffage,
- neutralisation complète après réaction et avant évaporation de l'excès d'acrylonitrile, l'hydroxy proprionitrile se formant vraisemblablement à ce moment si le milieu est encore basique (7),
- distillation en un seul temps avec un appareillage permettant l'évacuation rapide et le piégeage du cyclopentadiène formé,
- travail sur des quantités plus importantes de produits de départ.

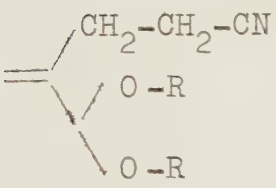
Dans ces conditions nous sommes arrivés par rapport à l'adduct 4 à des rendements de l'ordre de 50%.

II. PREPARATION DES ACETALS DE L'α-CYANOETHYL ACROLEINE

Les acétals de l'α-cyanoéthyl acroléine ont tous été préparés par acétalisation directe avec des alcools ou des diols selon le schéma général suivant:



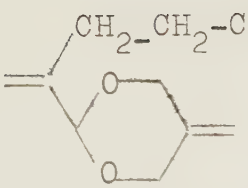
Les acétals suivants ont été préparés:



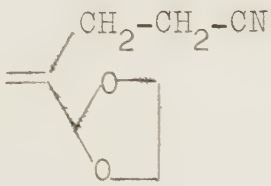
6 R = propyle

7 R = butyle

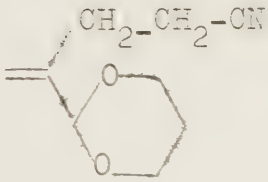
8 R = allyle



9



10



11

Les acétals 9 et 10 ont déjà été préparés par F.Weiss et collab. (8) (9); dans ces cas l'acide p.toluènesulfonique est utilisé comme catalyseur, et l'eau formée est éliminée par entraînement azéotropique soit avec le benzène, soit avec le chlorure de méthylène.

Nous avons préparé de la même manière les acétals 6, 7, 8 et 11 en utilisant le benzène comme entraîneur azéotropique (10).

Dans tous les cas les rendements en acétal formé sont meilleurs pour les acétals cycliques que pour les acétals linéaires; ces derniers ne se forment d'ailleurs pas dans le cas où l'on utilise le chlorure de méthylène comme entraîneur azéotropique, vraisemblablement parce que la température de réaction est trop basse.

Pour cette raison, nous n'avons préparé que des acétals linéaires d'alcools à points d'ébullition supérieurs à celui du benzène.

Pour l'acétal éthylique, non accessible par cette méthode, nous avons appliqué sans succès les deux procédés suivants d'acétalisation:

- acétalisation à froid en milieu éthanol en présence d'acide p.toluènesulfonique et d'un déshydratant (sulfate de calcium anhydre ou chlorure de calcium anhydre) (11)
- acétalisation par l'orthoformiate d'éthyle en présence de nitrate d'ammonium (12).

Ces deux méthodes pourtant applicables avec de très bons rendements à l'acroléine, n'ont donné aucun résultat.

PARTIE EXPERIMENTALE

A) FORMYL-4 PENTENE-4 NITRILE 1

1) Par l'intermédiaire de l'adduct anthracène/acroléine 2

- Adduct anthracène/acroléine 2

360g (2,2 moles) d'anthracène et 109g (1,95 moles) d'acroléine dans 375cm^3 de toluène sont chauffés pendant 2 heures à 180° en autoclave avec agitation.
L'excès d'anthracène est séparé par filtration à chaud puis le filtrat est concentré et refroidi. L'adduct précipite. Recristallisation dans le toluène; on obtient 120g de produit (cristaux incolores).

P.F. 94-95°C litt (5) 95°C $Rdt_{/acroléine}$: 26%

- Adduct cyanoéthylé 3

50g (0,214 mole) d'adduct 2 dans 50cm^3 de dioxanne sont ajoutés en 15 minutes à 22g (0,415 mole) d'acrylonitrile et 2cm^3 de potasse à 10% dans 125cm^3 de dioxanne. Chauffage à 35° et agitation pendant 5 heures.
Le solvant est ensuite distillé; le résidu est recristallisé; on obtient 50g d'adduct cyanoéthylé 3 (cristaux incolores).

P.F.129-130°C litt: 130°C $Rdt_{/adduct\ 2}$: 81%

- Pyrolyse de 3

50g de 3 dans 50cm^3 d'huile de vaseline sont chauffés dans un ballon à distiller à 220-225°C sous 140mm Hg pendant 3 heures.
On distille ensuite sous 50mm Hg; la tête de colonne et le réfrigérant sont rapidement bouchés par l'anthracène.
5g de cyanoéthyl acroléine 1 sont recueillis.

$Rdt_{/3}$: 21%

2) Par l'intermédiaire de l'adduct cyclopentadiène/acroléine 4

- Cyanoéthylation de l'adduct 4

610g (5 moles) d'adduct 4 sont ajoutés en 2 heures sous agitation vigoureuse à un mélange de 800g (15 moles) d'acrylonitrile, 10g de potasse à 50% et 1500cm^3 de dioxanne.
En début d'addition on chauffe à 35°C puis, la réaction étant exothermique, on maintient à cette température par refroidissement dans un bain de glace. Après addition on continue l'agitation pendant 3 heures sans chauffage ni refroidissement. On neutralise ensuite avec la quantité exacte d'HCl conc. correspondant à la quantité de potasse introduite au départ. Puis on chasse l'excès d'acrylonitrile et le dioxanne sous vide de la trompe à eau en chauffant progressivement jusqu'à 70°C.

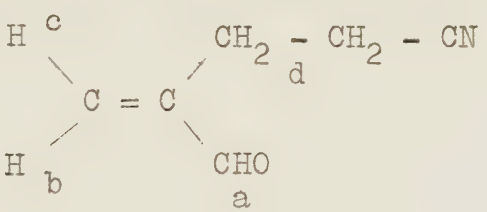
- Distillation et réaction rétrodiénique.

Le résidu de l'opération précédente est distillé à l'aide d'une installation permettant une évacuation rapide du cyclopentadiène formé tout au long de la distillation par réaction rétrodiénique.

L'opération a lieu sous 20mm Hg; la cyanoéthyl acroléine 1 distille entre 115 et 118°C, tandis que la température du bain de chauffage évolue de 150° à 190°C.
Le cyclopentadiène est piégé dans 2 pièges successifs refroidis à l'azote liquide.
On recueille ainsi 250g de cyanoéthyl acroléine contenant environ 5% d'impuretés.

$Rdt_{/4}$: 46%

Caractéristiques de l'α-cyanoéthyl acroléine:



Eb_{20} : 114-115°C $\quad n_D^{20} = 1,4619$ (Litt. $n_D^{25} = 1,460$)

R.M.N. protons	intégration	δ (en ppm/TMS) dans CCl_4
a	1	9,54
b	1	6,52*
c	1	6,28*
d	4	2,64

I.R. c.f. litt. (4)

* Jbc, Jbd et Jcd très faibles.

B) ACETALS DE L'α-CYANOETHYL ACROLEINE

Le mode opératoire est le même pour tous les acétals; seuls les quantités engagées et les temps de réaction varient.

Dans un ballon à distiller surmonté d'un séparateur azéotropique on introduit l'α-cyanoéthyl acroléine, l'alcool, le benzène et l'acide p.toluène sulfonique.
On chauffe à ébullition jusqu'à cessation d'entraînement d'eau.
Le mélange réactionnel est neutralisé avec du bicarbonate de sodium anhydre en excès, puis filtré; le benzène est évaporé sur évaporateur rotatif. Le liquide restant est distillé sur une colonne Vigreux à taux de reflux réglable.

1) Acétal propylique 6

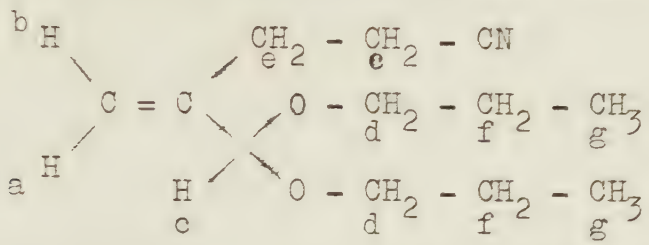
Engagé: 55g d'aldéhyde 1, 60g d'alcool propylique, 200cm^3 de benzène, 1,2g d'acide p.toluène-sulfonique.

Entraînement azéotropique pendant 16 heures.

Obtenu: 10g d'acétal (liquide incolore)

$Rdt_{/1}$: 9,5%

Caractéristiques.



Eb_{14} : 118°C $\qquad n_D^{20} = 1,4422$

R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) dans CCl_4
	a	1	5,19
	b	1	5,08
	c	1	4,68
	d	4	3,41 *
	e	4	2,55 à 2,36 (A_2B_2)
	f	4	1,59 **
	g	6	0,95 triplet (J=7Hz)

* partie AB complexe (10 lignes) d'un système AB X_2

** au moins 14 lignes.

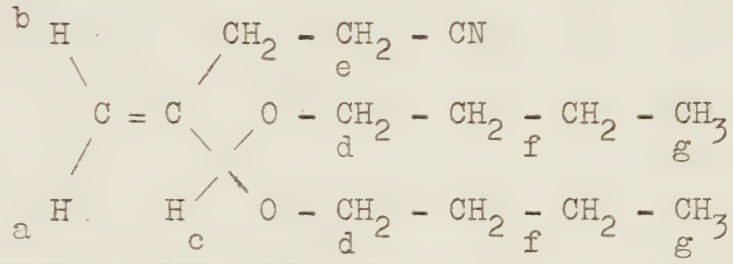
I.R.	cm^{-1}
$\nu C \equiv N$	2250
$\nu C = C$	1652
$\nu C - O - C$	1107,1063,1025

2) Acétal butylique

Engagé: 55g d'aldéhyde 1, 74g d'alcool n-butilique, 200cm^3 de benzène, 1,2g d'acide p.toluène sulfonique.
6 heures d'entraînement azéotropique.

Obtenu: 30g d'acétal (liquide incolore) $Rdt_{/1}$: 25%

Caractéristiques.



Eb_5: 133°C			n_D^{20} = 1,4440
R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) sans solvant
	a	1	5,07
	b	1	4,96
	c	1	4,53
	d	4	3,62 à 3,02(complexe)
	e	4	2,55 à 2,21 (A_2B_2)
	f	8	1,59 à 1,05(complexe)
	g	6	1
I.R.			cm^{-1}
	ν C ≡ N		2250
	ν C = C		1655
	ν C - O - C		1108,1067,1036

3) Acétal allylique

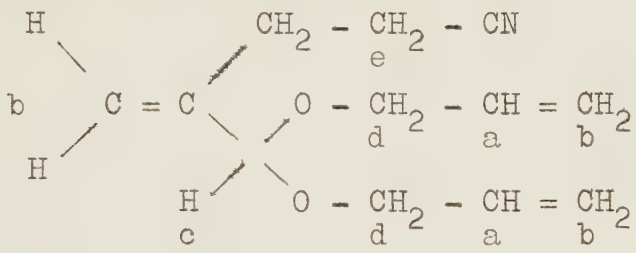
Engagé: 55g de 1, 60g d'alcool allylique, 200cm^3 de benzène, 2g d'acide p.toluènesulfonique.
20 heures d'entraînement azéotropique.

Obtenu: 18g d'acétal (liquide incolore)

Rdt/1 : 17%

Formation de quantités importantes d'un produit plus lourd.

Caractéristiques de l'acétal.



Eb_5 : 114°C	n_D^{20} = 1,4639

R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) dans CCl_4
	a	2	6,32 à 5,66 (10 lignes)
	b	6	5,50 à 5,04 (complexe)
	c	1	4,87
	d	4	4,06*
	e	4	2,68 à 2,38 (A_2B_2)

* partie AB (6 lignes) d'un système ABX

I.R.	cm^{-1}
ν C ≡ N	2255
ν C = C	1693,1653
ν C - O - C	1130, 1060

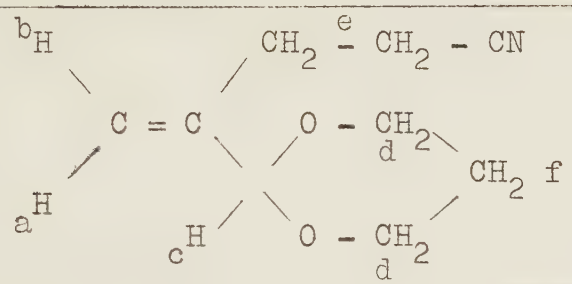
4) (Cyanoéthyl-1 vinyl) -2 dioxanne-1,3 11

Engagé: 55g d'aldéhyde 1, 38g de propane diol-1,3, 200cm^3 de benzène, 1,2g d'acide p.toluène-sulfonique.
5 heures d'entraînement azéotropique.

Obtenu: 50g d'acétal (liquide incolore visqueux)

Rdt/1 : 60%

Caractéristiques



Eb_5 : 124-125°C			n_D^{20} = 1,4716
R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) dans CCl_4
	a	1	5,24
	b	1	5,03
	c	1	4,88
	d	4	4,27 à 3,50(complexe)
	e	4	2,70 à 2,23 (A_2B_2)
	f	2	2,23 à 1,08(complexe)
I.R.			cm^{-1}
	ν C ≡ N		2250
	ν C = C		1662
	ν C - O - C		1146,1105

5) (Cyanoéthyl-1 vinyl) -2 dioxolane-1,3 10 (9)

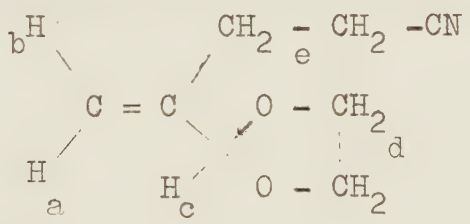
Engagé: 55g d'aldéhyde 1, 31g d'éthylène glycol, 400cm^3 de benzène, 1,2g d'acide p.toluène-sulfonique.

15 heures d'entraînement azéotropique.

Obtenu: 30g d'acétal

Rdt/1 : 39%

Caractéristiques



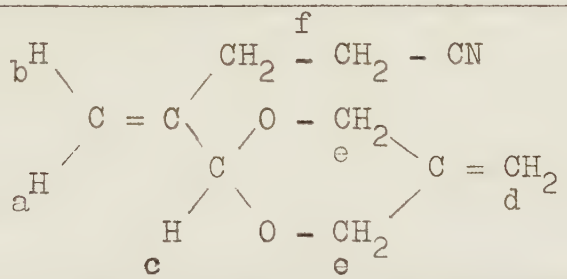
Eb_5 : 113-114°C			n_D^{20} = 1,4660
R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) dans CCl_4
	a	1	5,35
	b	1	5,17
	c	1	5,14
	d	4	4,01 à 3,77(complexe)
	e	4	2,73 à 2,35 (A_2B_2)
I.R.			cm^{-1}
	ν C ≡ N		2250
	ν C = C		1660
	ν C - O - C		1100

6) (Cyanoéthyl-1 vinyl) -2 méthylène-5 dioxanne-1,3 9 (8)

Engagé: 55g de 1, 44g d'isobutène diol, 150cm^3 de benzène, 1,2g d'acide p.toluènesulfonique 6 heures d'entraînement azéotropique.

Obtenu: 50g d'acétal. Rdt/1 : 55%

Caractéristiques

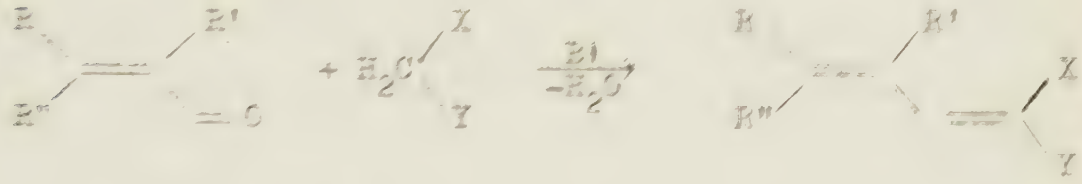


Eb_4: 124-125°C			n_D^{20} = 1,4865
R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/TMS) dans CCl_4
	a	1	5,28
	b	1	5,06
	c	1	5,01
	d	2	4,89
	e	4	4,32
	f	4	2,58 à 2,35 (A_2B_2)
I.R.			cm^{-1}
	ν C ≡ N		2260
	ν C = C		1665
	ν C - O - C		1100

CHAPITRE II

Condensation d'aldéhydes α,β-éthyléniques sur des dérivés maloniques.

La condensation d'aldéhydes α,β-éthyléniques avec des dérivés malonniques conduit de façon générale à la formation d'un diène conjugué selon le schéma suivant:



1 : R = R' = R'' = H

2 : R = R'' = H R' = CH_3

3 : R = CH_3 R' = R'' = H

Si X ou Y = COOH, on peut avoir dans certaines conditions décarboxylation.

Les conditions opératoires de certaines de ces condensations sont connues de longue date, mais la stéréochimie des produits obtenus par cette voie n'a pas été étudiée: c'est ce qui nous a incité à reprendre cette étude avec l'acroléine 1, la méthacroléine 2 et le crotonaldéhyde 3.

Les dérivés malonniques employés sont: le malodinitrile (X = Y = CN), l'acide cyanoacétique (X = CN, Y = COOH), l'ester cyanoacétique (X = CN, Y = COOR), l'acide malonique (X = Y = COOH) et le diester malonique (X = Y = COOR).

Nous décrirons successivement:
- les résultats de la condensation
- l'attribution des structures des produits obtenus
- le mécanisme de la condensation.

I. CONDENSATIONS

1) Condensations sur le malodinitrile

La condensation des aldéhydes 1, 2 et 3 sur le malodinitrile n'est pas décrite dans la littérature. Tous les essais de condensation que nous avons nous-même effectués avec les aldéhydes 1 et 2 en présence de différents agents basiques nous ont conduit à des produits solides à point de décomposition élevé et dont les teneurs en azote ne correspondent pas à la teneur en azote théorique du produit de condensation.

Les causes de ces échecs sont certainement d'une part la réactivité (polymérisation ou additions nucléophiles) du dinitrile formé, d'autre part surtout pour l'aldéhyde 1, sa grande sensibilité aux bases qui entraîne une polymérisation rapide.

Nous avons rencontré les mêmes difficultés avec l'aldéhyde 3 lors de nos premières tentatives de condensation effectuées dans l'alcool ou dans l'éther.

Par la suite, en travaillant en milieu benzénique en présence de traces de diéthylamine, nous avons pu isoler un produit de condensation à point de fusion net, dont la teneur en azote et le spectre I.R. correspondent au produit attendu 4.

4

Ce produit est très instable; il polymérise en quelques heures à température ambiante, en quelques jours au froid; il polymérise rapidement par chauffage dans un solvant ce qui empêche sa recristallisation.

Sa configuration trans est prouvée par son spectre I.R.

2) Condensation sur l'acide cyanacétique

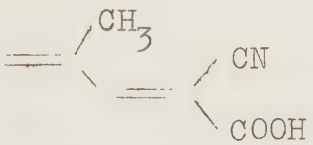
a) en milieu aqueux:

La condensation de l'aldéhyde 3 avec l'acide cyanacétique en milieu aqueux en présence de soude est déjà connue (13); elle conduit à l'acide-nitrile 5 auquel nous avons attribué la configuration trans/COOH-trans

5

Nous n'avons pas pu condenser dans ces conditions l'aldéhyde 1, celui-ci polymérisant instantanément au contact du milieu basique.

Par contre, nous avons pu, en travaillant dans des conditions de pH bien définies, condenser l'aldéhyde 2 sur l'acide cyanacétique, pour obtenir l'acide-nitrile 6 non encore décrit, de configuration trans



6

b) en milieu pyridinique:

La condensation de l'aldéhyde 3 en milieu pyridinique a été décrite par BORSCHE et MANTEUFFEL (14) comme conduisant au nitrile de décarboxylation. Il n'est pas fait mention dans la littérature de la conformation de ce nitrile.

Nous avons repris cette condensation et nous avons constaté, après réaction, la formation de 4 nitriles isomères 7a, 7b, 7c et 7d ainsi que d'un 5ème isomère de structure probable 8.

Le traitement de l'acide-nitrile 5 dans la pyridine dans des conditions analogues à celles de la condensation décarboxylante conduit aux mêmes isomères.

7a trans-trans (34,6 %)

7b cis-trans (26 %)

7c trans-cis (13,2 %)

7d cis-cis (12,6%)

$CH_2 = CH - CH = CH - CH_2 - CN$

8

Ces nitriles sont relativement stables mais ils brunissent rapidement à la lumière.

La condensation de l'aldéhyde 1 en milieu pyridinique conduit à la formation de deux nitriles isomères 9a et 9b

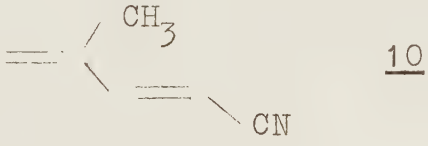
9a (57%)

9b (43%)

Notons que les deux nitriles sont déjà décrits dans la littérature (15) mais que par contre, la voie d'accès est nouvelle. La réaction est plus rapide que pour l'aldéhyde 3; la décarboxylation commence déjà à froid et devient rapidement assez violente. Les nitriles obtenus sont moins stables et polymérisent rapidement à température ambiante.

Nous avons également condensé l'aldéhyde 2 en milieu pyridinique; la réaction est plus rapide qu'avec l'aldéhyde 3 mais moins rapide qu'avec l'aldéhyde 1.

Nous avons obtenu un seul nitrile 10 de configuration trans



10

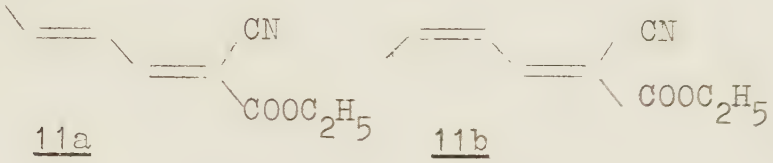
Là encore, le traitement de l'acide-nitrile 6 dans la pyridine à chaud conduit également au nitrile 10.

3) Condensation sur le cyanacétate d'éthyle.

Cette condensation a été effectuée uniquement avec l'aldéhyde 3, d'une part pour disposer d'éléments comparatifs permettant de déterminer la structure des acides-nitriles 5 et 6, d'autre part pour étudier la possibilité d'isomérisation côté méthyle.

Nos premiers essais de condensation calqués sur les travaux de CAWLEY, EVANS et FARMER (16) n'ont donné aucun résultat.

Par la suite, nous avons opéré en milieu pyridinique en présence d'acide acétique et nous avons obtenu deux formes isomères du produit de condensation: l'isomère trans 11a prédomine largement (90%) par rapport à l'isomère cis 11b (10%).



11a 11b

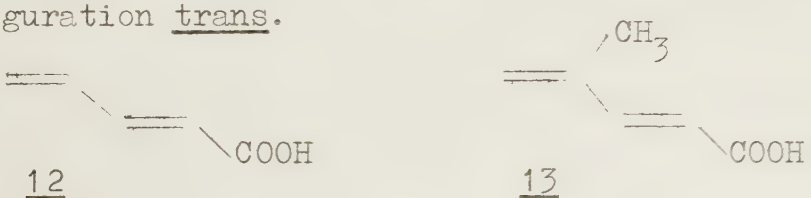
Signalons que CAWLEY mentionnait également la formation de 2 isomères sans en préciser la nature.

4) Condensation sur l'acide malonique.

La condensation des aldéhydes 1, 2 et 3 a été effectuée dans la pyridine selon un processus voisin de celui préconisé par ALLAN VAN ALLEN (14) pour l'aldéhyde 3. D'autres variantes sont proposées par différents auteurs pour l'aldéhyde 1 (18) et pour l'aldéhyde 2 (19)

Toutes ces condensations conduisent, après décarboxylation, au monoacide.

La condensation de l'aldéhyde 1 nous a conduit exclusivement à l'acide 12 de configuration trans. Il en est de même pour l'aldéhyde 2 qui conduit à l'acide 13 également de configuration trans.



12 13

La condensation de l'aldéhyde 3 (17) conduit à l'acide sorbique 14 auquel on attribue généralement une configuration 14a trans-trans.

Nous avons cependant décelé la formation d'isomère 14b trans-cis présent il est vrai en faible quantité (10%); cet isomère se retrouve dans les eaux mères lors de la recristallisation. C'est vraisemblablement pour cette raison qu'il n'a jamais été signalé.

14a

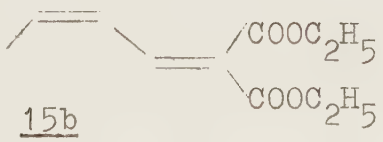
14b

5) Condensation sur l'ester malonique

L'ester malonique est le dérivé le moins réactif pour la condensation avec un aldéhyde.
Ainsi, pour la condensation de l'aldéhyde 3 effectuée en milieu pyridine/acide acétique, il a été nécessaire d'ajouter de la pipéridine pour que la réaction ait lieu.

Nous avons encore observé, dans ce cas, la formation de 2 diesters isomères 15a trans (80%) et 15b cis (20%).

15a



15b

Selon MEERWEIN (20) cette condensation peut également être effectuée sans solvant, en présence de pipéridine.
Nous n'avons pas approfondi la possibilité de condensation de l'aldéhyde 2; mentionnons cependant qu'elle est décrite par LENNARTZ (19).

Un essai de condensation de l'aldéhyde 1 dans les conditions mentionnées plus haut pour l'aldéhyde 3 a conduit à la polymération de l'aldéhyde dans le milieu réactionnel.

Ceci n'est pas autrement étonnant, vu la grande sensibilité de l'acroléine aux bases.

II. ATTRIBUTION DE STRUCTURE AUX PRODUITS OBTENUS

1) Conformation S-cis ou S-trans:

Tous nos produits sont des butadiènes-1,3 mono ou disubstitués en 1, substitués dans certains cas par un méthyle en 3 ou en 4.

$$\overset{4}{C} = \overset{3}{C} - \overset{2}{C} = \overset{1}{C}$$

Des travaux récents de BOTHNER-BY et HARRIS (21) sur l'étude par R.M.N. de la conformation des butadiènes-1,3 montrent que pour une structure S-trans la constante de couplage $J_{H_2H_3}$ des protons fixés sur les carbones C_2 et C_3 varie entre 10 et 11 Hz, tandis que pour le cyclohexadiène de conformation S-cis, cette constante de couplage est de 5,14 Hz.

Toutes les constantes de couplage $J_{H_2H_3}$ que nous avons relevées pour nos dérivés substitués en 1 ou en 1,4 sont comprises entre 10 et 10,5 Hz (Cf.partie expérimentale). On peut dire dans ces conditions que la conformation S-trans prédomine pour ces dérivés.

Par contre, pour les dérivés substitués en 1 et 3 il est possible que la conformation soit S-cis ou plutôt non plane. Des renseignements sur ce point pourraient être donnés par une étude d'absorption U.V. (22) (coefficient d'extinction plus faible pour une conformation S-cis que pour une conformation S-trans).

2) Structures des acides-nitriles 5 et 6 et du nitrile-ester 11a.

Il s'agit ici de la position du reste COOH ou COOR fixé sur C_1 par rapport au restant de la molécule fixé sur C_2

$$R - \underset{2}{CH} = \underset{1}{C}(-COOH)(-COOR)$$

Nous nous sommes servis pour établir cette structure des déplacements chimiques des protons fixés sur C_2 dans les produits suivants: (valeurs exprimées en Hz) (23).

343 / 378 : H_t, H_c, $C_2 = C_1(CH_3)(COOH)$

334 / 366 : H_t, H_c, $C = C(CH_3)(COOC_2H_5)$

344 / 349 : H_t, H_c, $C = C(CH_3)(CN)$

On voit que:

- pour le passage COOH ⟶ COOR

δH_c décroit

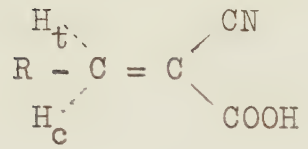
δH_t décroit

- pour le passage CN ⟶ COOR

δH_c croit

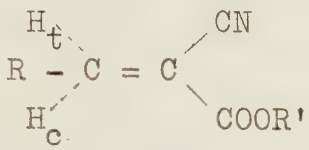
δH_t décroit

Or, nous relevons pour nos produits les valeurs suivantes:



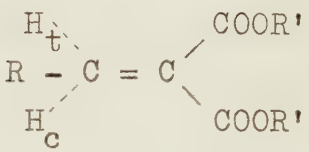
5

473 Hz



11a

465 Hz



15a

430 Hz

Nous aurions pour une position H_t:

- pour le passage 5 ⟶ 11a: δH_t décroit

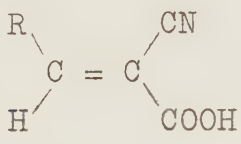
  11a ⟶ 15a: δH_t croit

Et pour une position H_c:

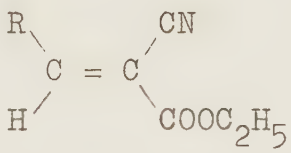
- pour le passage 5 ⟶ 11a: δH_c décroit

  11a ⟶ 15a: δH_c décroit.

On voit que les déplacements chimiques que nous avons relevés dans les 3 cas correspondent à une position H_c, ce qui implique pour 5 et 11a les configurations suivantes:



5



11a

Nous avons également attribué une configuration trans/COOH à l'acide-nitrile 6, le déplacement chimique de 470 Hz relevé dans ce cas étant très voisin de celui relevé pour 5.

3) Structure des nitriles de décarboxylation

$$\overset{4}{C} = \overset{3}{C} - \overset{2}{C} = \overset{1}{C} - CN$$

a) Hexadien - 2,4 nitriles:

- nitrile 7d

La R.M.N. permet d'attribuer une configuration cis à la double liaison C_1C_2 ($J_{H_1H_2}$ = 10,5 Hz)

L'I.R. montre l'absence de double liaison trans donc C_3C_4 ne peut être que cis.

- nitrile 7b

La R.M.N. permet d'attribuer une configuration cis à la double liaison C_1C_2 ($J_{H_1H_2}$ = 10,4 Hz)

L'I.R. montre la présence d'une double liaison trans (δCH = CH trans à 986cm^{-1}) donc C_3C_4 est de configuration trans.

- nitriles 7a et 7c

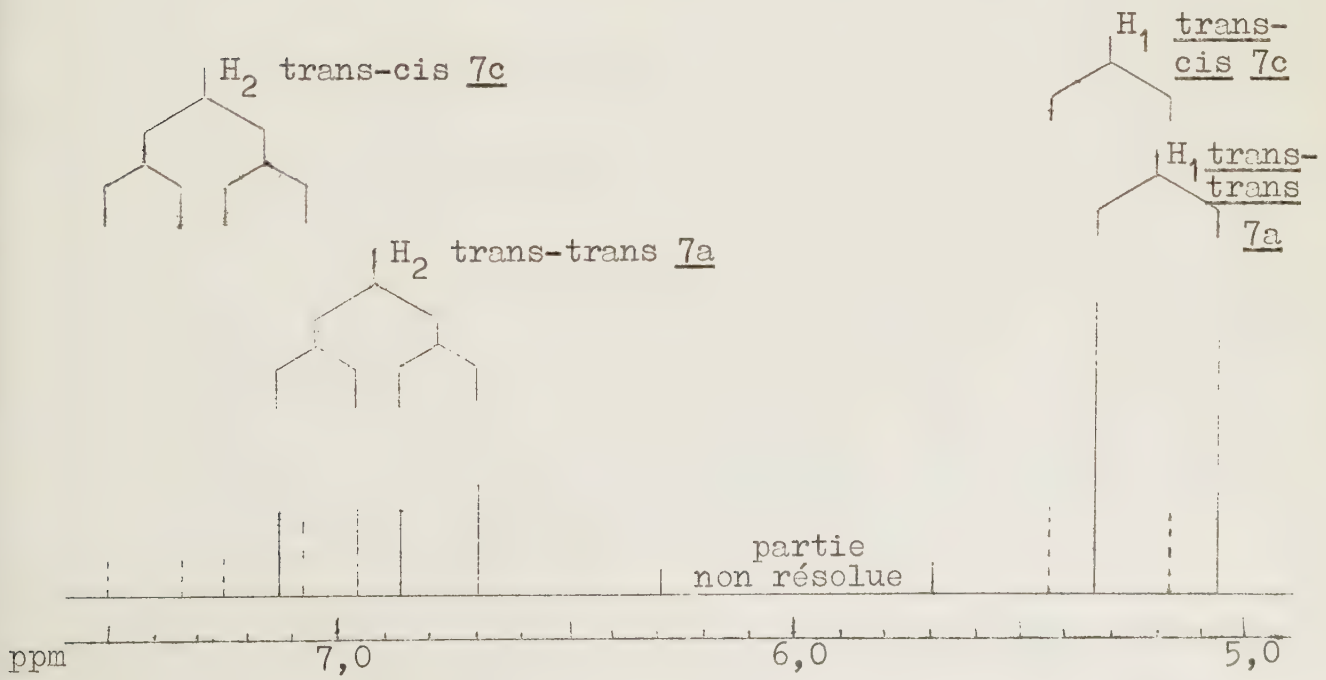
La R.M.N. et l'I.R. montrent que dans ce mélange l'un des isomères prédomine; par ailleurs, nous savons que ces 2 isomères sont le trans-trans et le trans-cis.

L'isomère trans-trans est le moins encombré stériquement et l'on peut penser qu'il prédomine.

L'I.R. du mélange présente une bande CH=CH cis faible à 723 cm^{-1}, tandis qu'une forte bande CH=CH trans apparaît à 990cm^{-1}.

Or, pour l'isomère 7b qui comporte une double liaison trans pour une double liaison cis, le rapport de surface de la bande CH=CH cis à la bande CH=CH trans est supérieure à 2. Dans le cas du mélange 7a/7c, où l'on aurait pour un rapport $^1/_1$ des 2 isomères 1 double liaison cis pour 3 doubles liaisons trans soit un rapport de surface CH=CH cis/CH=CH trans d'environ $^2/_3$, le spectre I.R. présente un rapport CH=CH cis/CH=CH trans d'environ $^1/_3$ ce qui indique une prédominance de l'isomère trans-trans.

Il faut noter ici que lorsqu'on a un substituant méthyle en C_4, la R.M.N. ne permet pas une interprétation directe de la structure de la double liaison C_3C_4; il est cependant intéressant d'observer, comme le montre la reproduction ci-dessous, que le passage de l'isomère trans-trans 7a à l'isomère trans-cis 7c est accompagné d'une augmentation sensible du déplacement chimique du proton fixé en C_2 ($\triangle \delta$= 0,38 ppm).



Spectre R.M.N. partiel (60 MHz) du mélange 7a/7c.

b) pentadiène-2,4 nitriles 9

- nitrile 9a

La R.M.N. indique pour la double liaison C_1C_2 une configuration trans ($J_{H_1H_2}$ = 15,5 Hz).

L'I.R. ne présente pas de bande CH=CH cis.

- nitrile 9b

La structure de ce nitrile est difficile à établir d'après le spectre R.M.N.

L'I.R. présente une forte bande CH=CH cis à 666cm^{-1} d'où l'attribution à ce nitrile d'une configuration cis.

c) méthyl-4 pentadiène-2,4 nitrile 10

La R.M.N. permet d'attribuer à la double liaison C_1C_2 une configuration trans ($J_{H_1H_2}$ = 16,5 Hz).

4) Structure des acides de décarboxylation

a) acide hexadiène-2,4 oïque 14

- isomère 14a

La configuration trans-trans de cet acide a été entièrement explicitée sur un appareil à 100 MHz avec utilisation de la double résonnance pour l'établissement de la structure de la double liaison C_3C_4. Ce travail a été effectué par le Dr.U. Scheidegger (Ets VARIAN à Zurich) que nous remercions pour sa collaboration.

- isomère 14b

Nous n'avons pas isolé ce produit à l'état pur. Le spectre R.M.N. d'un mélange environ 1/1 de 14a et de 14b présente une analogie frappante avec celui du mélange des nitriles trans-trans 7a et trans-cis 7c mentionnés précédemment.

On y voit, en plus de l'absorption de 14a, un 2ème quadruplet représentant le proton fixé sur C_2 et un 2ème doublet représentant le proton fixé sur C_1 d'un isomère trans-cis 14b.

Les valeurs respectives de déplacement chimique des protons H_1 et H_2 sont les suivantes: (en ppm)

	H_1	H_2
14a	5,76	7,17
14b	5,88	7,53

Le passage de 14a à 14b correspond à une variation de δH_2 de 0,36 ppm, voisine de celle observée pour 7a et 7c.

b) acide pentadien -2,4 oïque 12

La configuration trans est établie d'après la constante de couplage $J_{H_1H_2}$ = 15,2 Hz, relevée sur le spectre R.M.N.

c) acide méthyl-4 pentadien -2,4 oïque 13

La configuration trans a également été établie d'après le spectre R.M.N.($J_{H_1H_2}$ = 16 Hz).

5) Structure du diester 15 et de l'ester-nitrile 11

Là encore, nous nous sommes servis, pour différencier les isomères cis/CH_3 et trans/CH_3 de la différence de déplacement chimique du proton fixé sur C_2 dans chacun des isomères.

Les valeurs trouvées sont les suivantes: (δ en ppm)

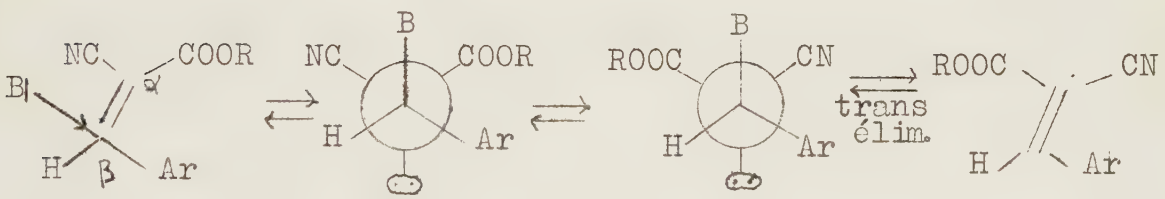
isomères	δH_2
15a	7,17
15b	7,57
11a	7,75
11b	8,12

Le passage de l'isomère trans/CH_3 à l'isomère cis/CH_3 est, là encore, accompagné d'une variation de δH_2 de 0,40 ppm pour 15 et de 0,37 ppm pour 11.

III. MECANISME DES CONDENSATIONS

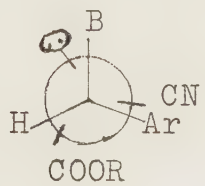
Nous mentionnerons tout d'abord, pour étayer nos travaux les résultats d'une étude faite par Pataï (24) sur la possibilité d'additions nucléophiles sur un système $=C\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$ conduisant à une isomérisation cis/trans. Pataï a étudié, en particulier, l'isomérisation de cis α-cyano β-aryl acrylate d'éthyle en dérivé trans

Pataï admet pour cette isomérisation le mécanisme suivant:



IIIa IIIb

cis élimination



IIIc

- Attaque nucléophile de C_β donnant l'intermédiaire IIIa en équilibre avec IIIb (inversion du carbanion), puis trans élimination qui conduit à l'isomère trans.

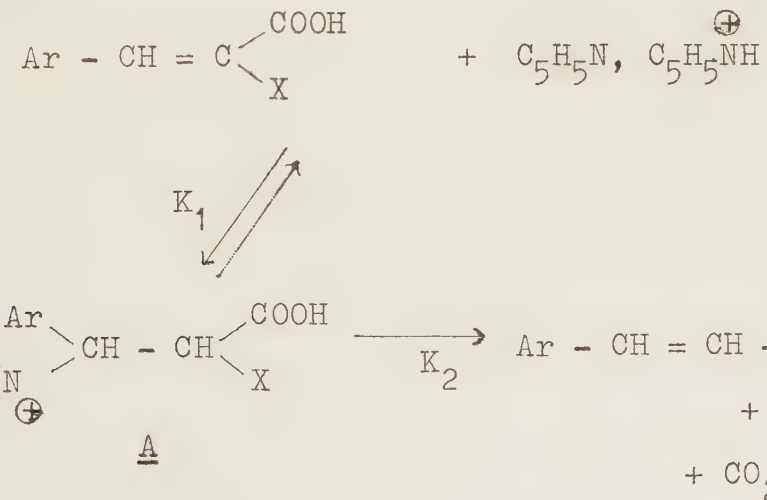
- Ou bien, 2ème possibilité, cis élimination à partir de IIIc qui est une forme éclipsée de IIIa.

L'équilibre est déplacé en faveur de l'isomère trans en raison de l'encombrement stérique du reste COOR.

Pour la décarboxylation en milieu pyridinique, une étude cinétique a été faite par Corey et Fraenkel (25) sur des dérivés du type suivant:

X=CN, $COOC_2H_5$, COOH

Ces auteurs interprètent leurs résultats par le ménanisme suivant:



K_2 est l'étape lente, mais elle est précédée de l'équilibre K_1 avec concentration quasi stationnaire de l'intermédiaire A.

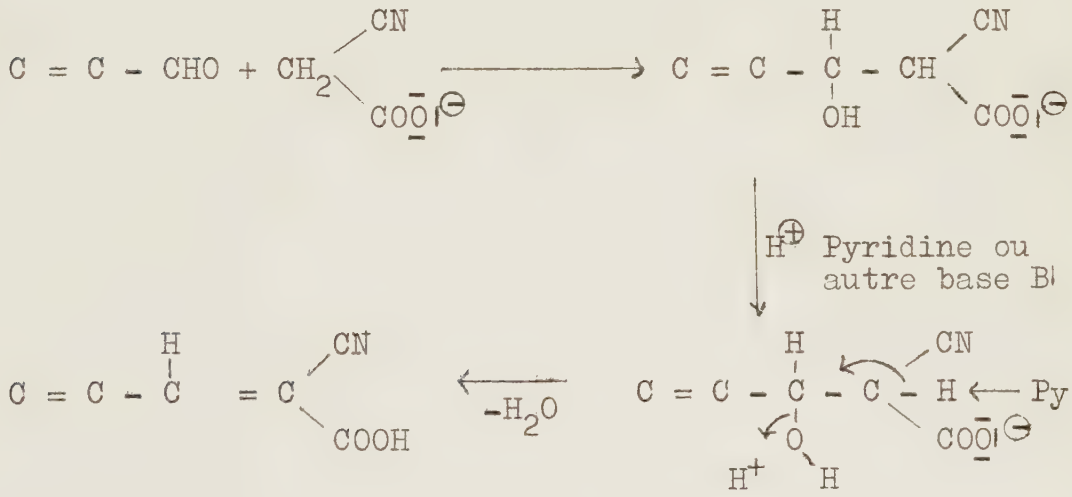
Nos propres travaux ont débuté par l'observation de la formation de 4 nitriles isomères (7a, 7b, 7c et 7d) lors de la condensation décarboxylante crotonaldéhyde/ acide cyanacétique. L'acide-nitrile 5 de structure trans-trans, nous a conduit après traitement dans la pyridine aux mêmes nitriles isomères.

Ceci nous permet de penser que la réaction se fait en deux étapes:

1) condensation -
2) isomérisation et décarboxylation.

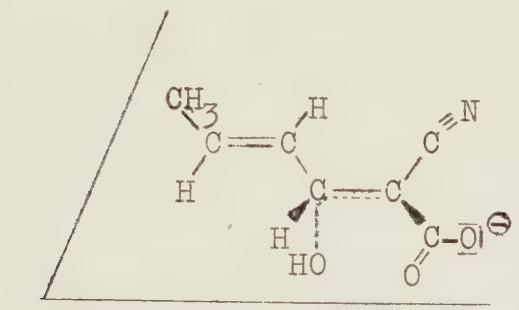
1) Mécanisme de la condensation:

la réaction peut être schématisée comme suit:

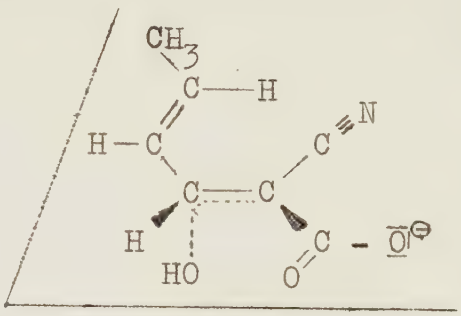


I

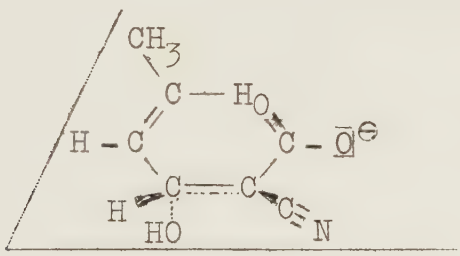
Dans l'intermédiaire I la double liaison en formation peut être conjuguée avec le C = O carboxylique; pour cela, il faut que tous les atomes participant à la conjugaison soient coplanaires: ceci nous donne pour le crotylidène cyanacide les conformations intermédiaires suivantes:



Ia



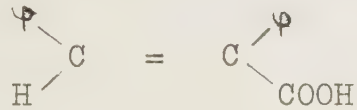
Ib



Ic

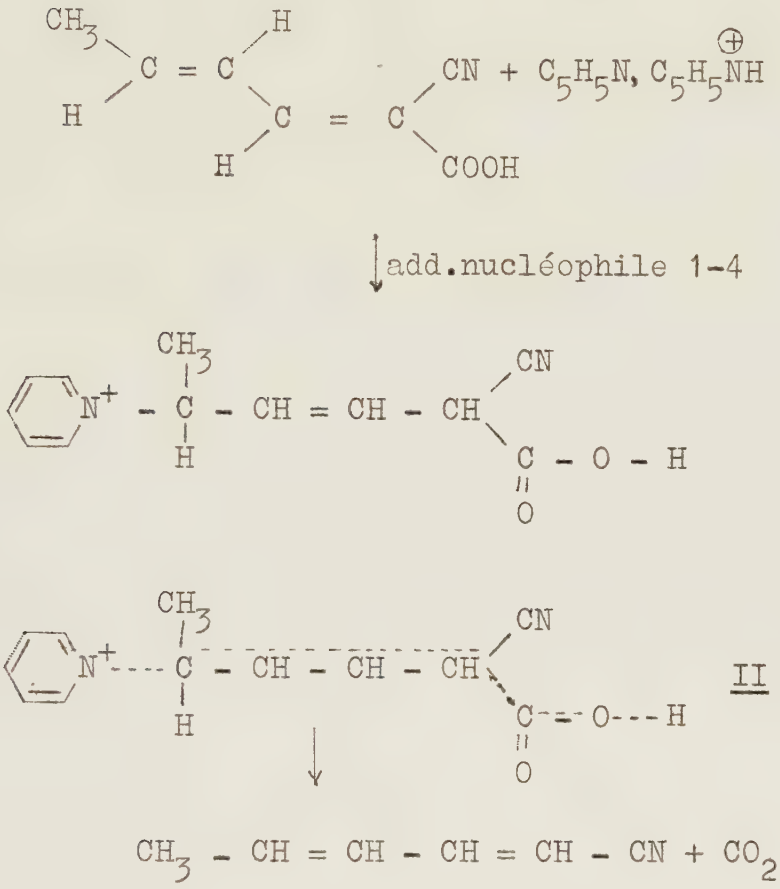
On voit que Ic ne permet pas une coplanéité du COOH avec la double liaison en voie de formation alors que pour Ia et Ib cela est parfaitement possible.

On comprend dès lors la formation exclusive du dérivé COOH/trans lors de la condensation à basse température, en milieu aqueux, du crotonaldéhyde avec l'acide cyanacétique. Ce raisonnement est également valable pour la condensation méthacroléine/ac. cyanacétique effectuée dans les mêmes conditions. Une étude analogue a été faite par Zimmermann (26) sur des produits de condensation du type suivant:

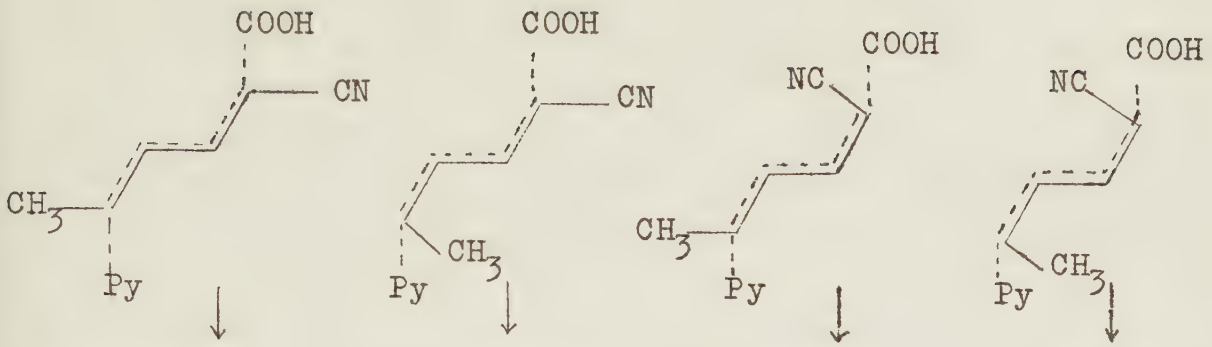


2) Décarboxylation

Nous envisageons le mécanisme suivant:



l'intermédiaire II peut avoir 4 conformations différentes, tout étant coplanaire sauf la pyridine et le COOH qui s'éliminent.



7a trans-trans 7c trans-cis 7b cis-trans 7d cis-cis

Aucun de ces intermédiaires ne présente un empêchement stérique majeur, ce qui explique la formation des 4 isomères; si' l'on tient compte du fait que l'encombrement stérique du $-CH_3$ est supérieur à celui du -CN on peut prévoir la classification suivante, allant de l'isomère le moins encombré au plus encombré et par conséquent du plus probable au moins probable:

trans-trans > cis-trans > trans-cis > cis-cis

Ceci correspond aux pourcentages réellement trouvés:

trans-trans	35%
cis -trans	24%
cis -cis	13%
trans-cis	13%.

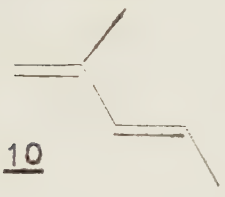
Par ailleurs, l'isomérisation a bien lieu avant le départ de CO_2; en effet le nitrile trans-trans traité dans la pyridine dans des conditions analogues à celles de la condensation décarboxylante ne s'est pas isomérisé.

Ceci n'exclut cependant pas la possibilité d'une isomérisation dans le cas d'une condensation non décarboxylante (sur ester cyanacétique ou malonique par exemple), ainsi que nous le verrons plus loin.
Les résultats de la condensation acroléine/ac.cyanacétique sont en accord avec ce mécanisme d'isomérisation; en effet nous avons obtenu dans ce cas 2 nitriles isomères:

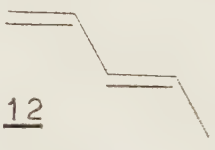
9a 57%

9b 43%

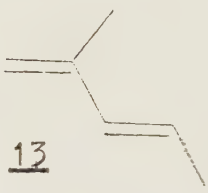
Par contre, la condensation méthacroléine-acide cyanacétique conduit au seul nitrile trans 10



10



12



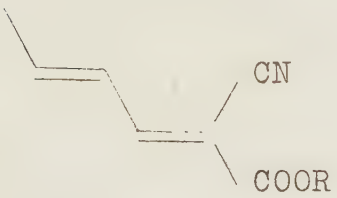
13

Ceci s'explique par le fait qu'en position cis, malgré son faible encombrement stérique, le groupement nitrile empêche la libre rotation du CH_3.
Le mécanisme proposé est également vérifié pour la condensation crotonaldéhyde/acide malonique qui conduit aux acides isomères trans-trans 14a et trans-cis 14b; l'absence d'isomère COOH cis est due à l'encombrement stérique trop important de ce groupement.

Il est normal, dans ces conditions, que l'on ait observé, dans le cas des condensations acroléine/ac.malonique et méthacroléine/ac.malonique la formation d'un seul acide de décarboxylation (12 et 13).

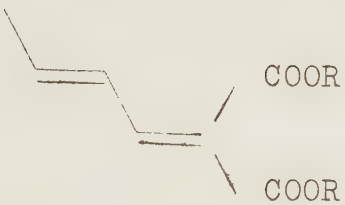
Comme nous l'avons vu précédemment, l'isomérisation peut également être envisagée dans le cas de condensation non décarboxylante.

Les résultats obtenus lors des condensations crotonaldéhyde/ester cyanacétique et crotonaldéhyde/ester malonique en sont deux exemples, les isomères obtenus étant les suivants:



11a 90%

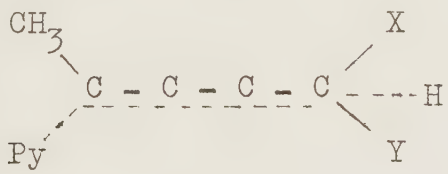
11b 10%



15a 80%

15b 20%

Nous pouvons admettre dans les deux cas la formation d'un intermédiaire avec addition 1-4 de la pyridine:



et isomérisation en fonction de l'encombrement stérique des substituants de bout de chaîne CH_3, X, Y.

CONCLUSION

Nous noterons pour commencer la très grande réactivité des dinitriles diéniques obtenus par condensation d'aldéhyde α,β-éthylénique sur le malodinitrile; la plus grande stabilité des produits de condensation du crotonaldéhyde nous a permis d'isoler, dans ce seul cas, le dinitrile de condensation; encore faut-il insister sur le fait que ce produit polymérise rapidement à l'état solide.

La stéréochimie des condensations non décarboxylantes sur l'acide cyanacétique est bien définie suivant l'encombrement des restes COOH/CN.

Dans le cas de condensations non décarboxylantes $\left\{CH_2\begin{matrix}CN\\COOR\end{matrix}\right.$, $\left.CH_2\begin{matrix}COOR\\COOR\end{matrix}\right\}$ en milieu pyridine, il faut noter la possibilité d'addition 1-4 qui entraîne une isomérisation de la double liaison 3-4.

Pour les condensations décarboxylantes les possibilités d'isomérisation, toujours par addition 1-4, sont multipliées dans le cas des nitriles, à cause du faible encombrement du reste C≡N.

Nous mettrons, pour finir, l'accent sur le fait que cette étude n'a été possible que grâce à l'emploi de l'I.R. et de la R.M.N. La séparation de certains isomères aux fins d'analyses classiques aurait nécessité un travail qui dépassait le cadre que nous nous étions fixé pour l'étude de la réactivité d'aldéhydes α, β-éthyléniques, vis-à-vis de dérivés maloniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Remarque préliminaire:

- l'abréviation C.P.V. signifie: chromatographie en phase vapeur ,
- les déplacements chimiques des spectres R.M.N. effectués dans le DMSO D_6 sont donnés par rapport au DMSO D_5 fixé à 2,52ppm.

1) Condensation sur le malodinitrile

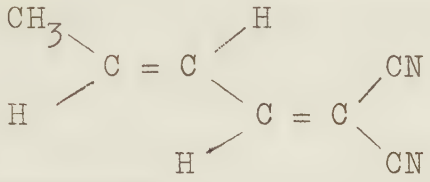
- Dicyano-1,1 pentadien -1,3 4

30g (0,41 mole) de crotonaldéhyde et 14g (0,21 mole) de malodinitrile sont dissous dans 200cm^3 de benzène dans un erlenmeyer, puis on ajoute 6 gouttes de diéthylamine; après 30 minutes de repos, il y a formation de gouttelettes d'eau au fond du récipient.
On lave à l'eau acidulée (HCl) puis à l'eau, extrait à l'éther et sèche sur driérite.
L'éther et la majorité du benzène sont ensuite évaporés.
Le résidu est distillé sous un vide de 1mmHg.
Le dinitrile de condensation se solidifie dans le réfrigérant.

Obtenu: 1g de nitrile 4 (solide blanc-jaunâtre)

$Rdt_{/malodinitrile}$: 4%

Caractéristiques



Eb_1 : 85°C	P.F. 50-52°C
N % = 23,6	(Valeur théorique:) (N % = 23,72)
I.R. fondu entre lames KBr	cm^{-1}
ν C ≡ N	2224
ν C = C	1627,1552
ν CH = CH trans	977

- Acroléine et méthacroléine

Un essai de condensation de l'acroléine dans les conditions décrites ci-dessus a conduit lors du lavage à l'eau à la formation d'un précipité jaunâtre de teneur en azote: N % = 18,5 (valeur théorique pour le produit de condensation: N % = 26,91). La distillation de la fraction extraite à l'éther conduit à une réunification du produit dans le ballon à distiller.

Un essai de condensation de la méthacroléine selon le processus décrit pour le crotonaldéhyde a conduit lors de l'évaporation de l'éther après extraction à la formation d'un solide résineux jaune (point de décomposition: 180°). La teneur en azote de ce produit est de 24,9% (valeur théorique pour le produit de condensation: 23,72%).

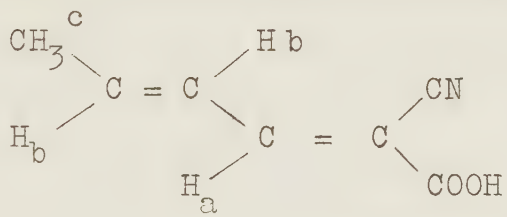
2) Condensation sur l'acide cyanacétique

- Acide cyano-2 hexadien-2,4 oïque 5

Le produit a été préparé selon le processus préconisé par ANDREW (13)

Obtenu à partir de 7g de 3: 9g d'acide en aiguilles jaunes. $Rdt_{/3}$: 69%

Caractéristiques



P.F.: 164-165°C (litt. 10): 163-165°C

R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm) dans DMSO D_6
	a	1	7,88 (doublet Jab=10,2 Hz)
	b	2	7,21 à 6,24 *
	c	3	1,98 (doublet Jcb= 7Hz)

I.R.	pastille KBr	cm^{-1}
	ν C ≡ N	2223
	ν C = O	1680
	ν C = C	1627,1578
	ν CH = CH trans	982

* partie AB non résolue d'un système $ABMX_3$

- Acide cyano-2 méthyl-4 pentadien -2,4 oïque 6

8,5g (0,1 mole) d'acide cyanacétique sont dissous dans 5cm^3 d'eau. On refroidit à -15°C et neutralise par NaOH 40% jusqu'à pH 9,5-10 (contrôle au pH mètre). 7g (0,1 mole)d'aldéhyde 2 fraîchement distillé sont ensuite ajoutés goutte à goutte en agitant et en maintenant à -15°C; le mélange réactionnel se prend en masse:on dilue à l'eau et on élève la température à -5°C. Après 30 minutes on acidifie avec 50cm^3 d'H_2SO_4 2N. Il y a dépôt progressif de fins cristaux en aiguilles incolores.
Le produit est filtré; lavé à l'eau et recristallisé dans l'eau (en chauffant modérément pour éviter la dégradation du produit)

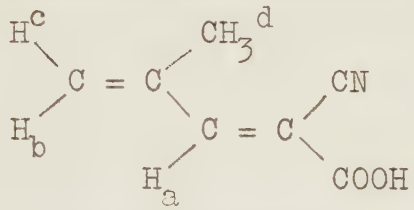
Obtenu: 8g (aiguilles incolores)

$Rdt_{/2}$: 63%

- Hexadiène-2,4 nitrile 7

La condensation d'aldéhyde 3 sur l'acide cyanacétique en milieu pyridinique a été effectuée selon le processus préconisé par BORSCHE et MANTEUFFEL (14).
Après distillation, le mélange des isomères trans-trans 7a, trans-cis 7c, cis-trans 7b et cis-cis 7d est séparé en C.P.V. préparative sur chromatographe Aérograph AUTOPREP 700 à 110°C. (Colonne de 6m Emkapol 5% sur Chromosorb W). On obtient 3 fractions contenant respectivement l'isomère cis-cis, le cis-trans et un mélange trans-trans et trans-cis.

Caractéristiques de l'acide-nitrile 6



P.F. : 115-120°C (avec décomposition)

Composition en %		C	H	N
	trouvé :	60,87	5,17	10,19
	théorique:	61,32	5,15	10,21

R.M.N. protons	intégration	δ (en ppm) dans DMSO D_6
a	1	7,85
b	1	5,90
c	1	5,78 *
d	3	2,18

I.R. pastille KBr	cm^{-1}
ν C ≡ N	2225
ν C = O	1680
ν C = C	1602,1583

* couplages J_{cb} et J_{cd} faibles.

Caractéristiques du nitrile 7

CH_3 - CH = CH - CH = CH - CN
d b b a c

R.M.N. δ (ppm/TMS) dans $CDCl_3$

protons:	7d cis-cis	7b cis-trans	7a trans-trans	7c trans-cis
a	7,18 triplet $J_{ab}=J_{ac}$ = 10,5Hz	7,01 à 5,91**	6,93 quadruplet J_{ac} = 16 Hz J_{ab} = 10,4Hz	7,31 quadruplet
b	6,24 à 5,73*		6,30 à 5,71*	6,30 à 5,71*
c	5,22 doublet	5,07 doublet J_{ac}=10,4Hz	5,21 doublet	5,30 doublet
d	1,87 doublet J_{db}= 6,5Hz	1,90 doublet J_{db}= 6,5Hz	1,86 doublet J_{db} = 5,5Hz	1,86

I.R. cm^{-1}

ν C ≡ N	2215	2220	2220	2220
ν C = C	1630 1572	1647 1585	1646 1593	1646 1610
νCH = CHtrans -		986	990	990
νCH = CHcis	718	733	-	723

* partie AB non résolue d'un système $ABMX_3$

** partie ABC non résolue d'un système $ABCMX_3$

- Pentadien-2,4 nitrile 9

On mélange à froid dans un ballon surmonté d'un réfrigérant 24g (0,282 mole) d'ac.cyanacétique et 30g (0,38mole) de pyridine puis on ajoute à froid 17g (0,304 mole) d'aldéhyde 1; la réaction est très vive (ébullition). Après cessation de dégagement de CO_2 (4 heures) on lave à l'eau acidulée (H_2SO_4) puis à l'eau et on extrait à l'éther. L'éther est évaporé; 10g de produit brut sont ainsi recueillis.
Les deux isomères formés (9b cis: 43%; 9a trans: 57%) sont séparés par C.P.V. préparative sur AUTOPREP 700 à 70° (colonne: 1m50 Réoplex 5% sur Chromosorb W).

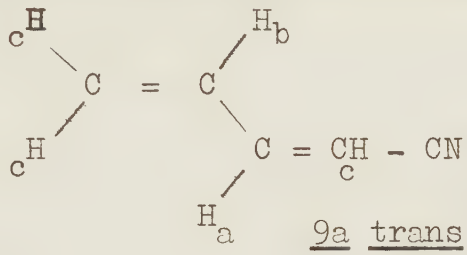
- Méthyl-4 pentadien-2,4 nitrile 10

24g (0,282 mole) d'acide cyanacétique et 30g (0,38 mole) de pyridine sont mélangés à froid dans un ballon surmonté d'un réfrigérant; puis on ajoute 20g (0,286 mole) d'aldéhyde 2.
Le dégagement de CO_2 commence lentement à froid. On chauffe au B.M. jusqu'à cessation de dégagement de CO_2 (6 heures).
On lave ensuite à l'eau acidulée (H_2SO_4) puis à l'eau, extrait à l'éther, sèche et évapore à l'éther.
Distillation sous 12mm Hg.

Obtenu: 7g de nitrile trans.

$Rdt_{/méthacroléine}$: 26%

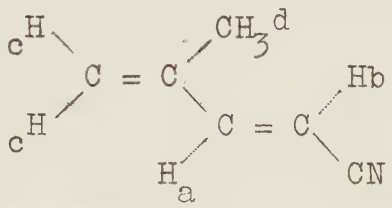
Caractéristiques du nitrile 9



	9a trans	9b cis
n_D^{20} :	1,4990 (litt. 1,4960)	1,4854 (1,4852)
R.M.N. protons	δ(ppm/DMSO D_5) dans DMSO D_6	
a	7,2 quadruplet J_{ab}= 10,1 Hz J_{ac}= 15,5 Hz	7,10 triplet
b	6,57 (6 lignes)	7,05 à 6,40 partie non résolue
c	5,97 à 5,40 *	5,99 à 5,43*
I.R. film liquide	cm^{-1}	
	trans	cis
ν C = N	2225	2225
ν C = C	1627 et 1592	1628 et 1576
ν CH = CH trans	1002	-
ν CH = CH cis	-	666

* partie complexe non résolue

Caractéristiques du nitrile 10



Eb_{12} : 45-46°C			n_D^{20} = 1,5002
R.M.N.	protons	intégration	δ(ppm/DMSO D_5) dans DMSO D_6
	a	1	7,26 doublet J_{ab} = 16,5 Hz
	b	1	5,67 doublet
	c	2	5,45* J_{cd} faible
	d	3	1,87 triplet fin
I.R.	film liquide		cm^{-1}
	ν C ≡ N		2220
	ν C = C		1624 et 1599
	ν CH = CH trans		967

3) Condensation sur le cyanacétate d'éthyle

- Ester éthylique de l'acide cyano-2 hexadien-2,4 oïque-1 11

Un mélange de 20g (0,286 mole) d'aldéhyde 3, 32,3g (0,286 mole) de cyanacétate d'éthyle, 30g (0,38 mole) de pyridine et 17,4g (0,29 mole) d'acide acétique glacial est chauffé au B.M. pendant 12 heures dans un ballon surmonté d'un réfrigérant.

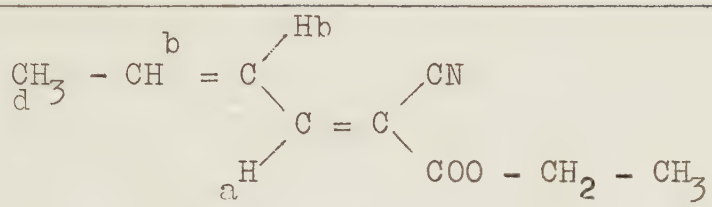
On lave ensuite à l'eau acidulée puis à l'eau, extrait à l'éther, sèche, puis distille l'éther. Distillation sous 1mmHg.

Obtenu: 10g du produit se solidifiant dans le ballon.

$Rdt_{/crotonaldéhyde}$: 21%

Le nitrile ester obtenu contient environ 10% d'isomère trans/COOR-cis 11b et 90% d'isomère trans/COOR-trans 11a.

Caractéristiques



11a 11b

Eb_1 : 85-90°C

R.M.N. protons	intégration	δ (en ppm/TMS) dans CCl_4	
a	1	7,75 doublet J_{ab} = 10,8Hz	8,12 doublet
b	2	7,17 à 6,27*	7,17 à 6,27
c	2	4,25 quadruplet J_{ce} = 7Hz	4,25
d	3	2,02 doublet J_{db} = 5Hz	2,02
e	3	1,32 triplet	1,32

I.R.	film liquide	trans-trans
	ν C ≡ N	2230
	ν C = O	1728
	ν C = C	1638 1589
	νCH = CH trans	978

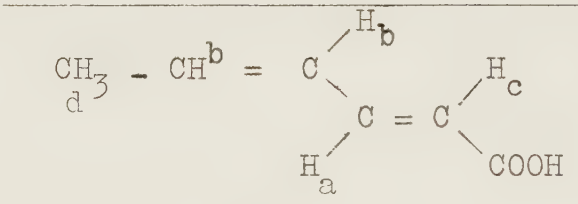
* partie AB non résolue d'un système $ABMX_3$

4) Condensation sur l'acide malonique

- Acide hexadien-2,4 oïque 14

La condensation est effectuée dans la pyridine selon la méthode préconisée par Allan (17).
En fin de réaction l'acide est extrait à l'éther. L'éther est ensuite évaporé.
La recristallisation dans l'eau fournit l'isomère trans-trans 14a. Les eaux mères de recristallisation sont traitées à l'éther; la phase éthérée fournit après évaporation de l'éther un mélange cristallin d'acide trans-trans et trans-cis 14b.

Données R.M.N.



14a 14b

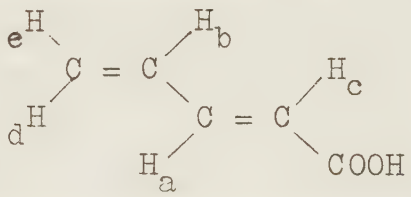
protons	δ(ppm/DMSO D_5) dans DMSO D_6	
a	7,17 quadruplet J_{ab}=10,2Hz J_{ac}=15,2Hz	7,53 quadruplet J_{ab}=10,2Hz J_{ac}=15,2Hz
b	6,60 à 6,05*	6,60 à 6,05*
c	5,76	5,88
d	1,82	1,82

* partie AB non résolue d'un système $ABMX_3$

- Acide pentadien -2,4 oïque 12

Cet acide est préparé par condensation dans la pyridine selon le processus employé pour le crotonaldéhyde (17).
En fin de réaction l'acide est extrait à l'éther. La solution éthérée fournit un produit brut cristallisé; un contrôle par R.M.N. sur ce produit brut montre la présence du seul acide trans 12.

Donnéés R.M.N.

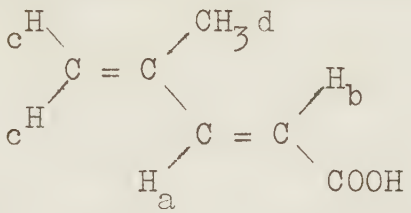


protons	δ(ppm/DMSO D_5) dans DMSO D_6
a	7,17 quadruplet J_{ac}= 15,2 Hz J_{ab}= 10,2 Hz
b	6,49 6 lignes J_{bc}= 10Hz J_{bd}= 16Hz J_{ab}= 10,2Hz
c d e	6,1 à 5,24 partie complexe non résolue

- Acide méthyl-4 pentadien -2,4 oïque 13

Même processus que pour l'acide péécédent.
Le produit brut, obtenu par extraction à l'éther, ne contient que l'acide trans 13.

Données R.M.N.



protons	δ(ppm/DMSO D_5) dans DMSO D_6
a	7,26 doublet
	J_{ab} = 16 Hz
b	5,81 doublet
c	5,39 J_{cd} faible
d	1,86 doublet très fin

5) Condensation sur le malonate d'éthyle

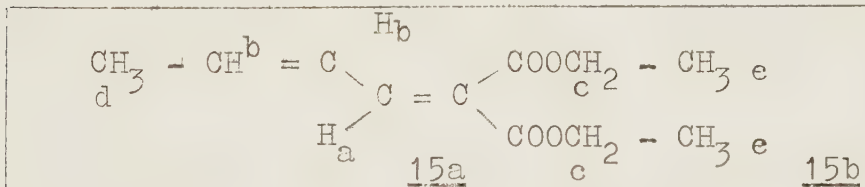
- Diester 15

20g (0,286 mole) d'aldéhyde 3, 46,3g de malonate d'éthyle, 30g (0,38 mole) de pyridine, I7,4g (0,29 mole) d'acide acétique glacial et 4 gouttes de pipéridine sont chauffés 6 heures au B.M. dans un ballon surmonté d'un réfrigérant.
On lave ensuite à l'eau acidulée (H_2SO_4) puis à l'eau, extrait à l'éther.
Distillation sous pression réduite.
Obtenu: 15g de produit

$Rdt_{/crotonaldéhyde}$: 24%

La fraction obtenue contient 2 isomères:
20% de trans 15a 80% de cis 15b

Données R.M.N.



15a 15b

protons	δ(ppm/TMS) dans CCl_4	
a	7,17 doublet J_{ab}= 11hz	7,57 doublet J_{ab}= 11Hz
b	6,77 à 5,98*	6,77 à 5,98*
c	4,43 à 3,98	4,43 à 3,98
d	1,93	1,93
e	1,47 à 1,05	1,47 à 1,05

* partie AB non résolue d'un système $ABMX_3$.

C H A P I T R E III

Condensation de l'α-cyanoéthyl acroléine sur des dérivés maloniques.

1) GENERALITES

Un des buts initiaux de nos travaux était l'étude de la possibilité de condensation de l'α-cyanoéthyl acroléine 1 sur le malodinitrile.

Nous avons abordé cette condensation en la calquant sur celle du benzaldéhyde avec le malodinitrile, qui était déjà décrite (27).
Tous nos essais de réaction effectués en milieu alcool ou éther en présence de diverses bases organiques (pipéridine, diethylamine) nous conduisirent invariablement à la formation de produits solides à point de décomposition variable et à teneur en azote différente de celle du trinitrile attendu.

Cette succession d'échecs nous avait alors amenés à étudier la condensation d'autres aldéhydes α, β-éthyléniques sur le malodinitrile et par la suite sur d'autres dérivés maloniques, étude qui a été décrite dans le chapitre précédent.

L'analogie de structure de l'aldéhyde 1 avec la méthacroléine (acroléine α-substituée) nous avait poussé à prendre cé dernier aldéhyde comme témoin en ce qui concerne les possibilités de condensation de 1 sur les dérivés maloniques.

Il ressort des résultats obtenus que l'on pouvait espérer une réaction positive pour la condensation de l'aldéhyde 1 sur l'acide cyanacétique en milieu aqueux et pyridinique, sur l'acide malonique en milieu pyridinique et sur l'ester malonique.

2) CONDENSATIONS

a) Condensation sur le malodinitrile

Malgré les résultats négatifs obtenus avec la méthacroléine, nous avons fait une dernière tentative de condensation de l'aldéhyde 1 sur le malodinitrile dans des conditions identiques à celles qui avaient permis la condensation du crotonaldéhyde (milieu benzénique, diéthylamine).

Cette tentative nous a conduit à la formation, lors de l'extraction à l'éther du mélange réactionnel, d'un solide jaunâtre se décomposant à 130-140°C, de structure non définie.

b) Condensation sur l'acide cyanacétique

- Milieu aqueux:

L'aldéhyde 1 ne présente aucune réactivité vis-à-vis de l'acide cyanacétique en milieu aqueux.
Un essai de condensation effectué en milieu eau-alcool pour solubiliser l'aldéhyde, n'a pas donné de meilleurs résultats.

L'aldéhyde 1 présente dans ce cas une réactivité bien plus faible que la méthacroléine.

- Milieu pyridinique:

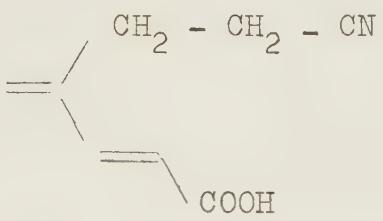
En milieu pyridinique à chaud, l'aldéhyde 1 semble réagir avec l'acide cyanacétique, puisque l'on observe un dégagement de CO_2.

Un contrôle chromatographique en fin de réaction permet d'ailleurs de constater la consommation presque totale de l'aldéhyde, ainsi que la formation d'un nouveau produit plus lourd.

Le dinitrile de décarboxylation n'a toutefois pas pu être isolé, ni par distillation (polymérisation dans le ballon), ni par séparation en C.P.V. préparative (décomposition).

c) Condensation sur l'acide malonique

La condensation sur l'acide malonique en milieu pyridinique conduit après décarboxylation à l'acide-nitrile 2 que nous avons pu isoler avec un rendement médiocre.



2

d) Condensation sur le malonate d'éthyle

Un essai de condensation effectué en milieu pyridinique en présence d'acide acétique et de pipéridine n'a donné aucun résultat, même après plusieurs heures de chauffage, l'aldéhyde 1 n'ayant pas réagi.

CONCLUSION

L'étude de la condensation de l'α-cyanoéthyl acroléine sur des dérivés maloniques n'a pas apporté les résultats espérés.

Cet aldéhyde possède pour ce type de condensation, une réactivité nettement inférieure à celle de la méthacroléine.

Par ailleurs, dans les cas où il y réaction, les produits formés sont généralement instables et polymérisent rapidement, ce qui rend leur isolement problématique.

Soulignons cependant que cette étude a été pour nous l'occasion d'une incursion riche en enseignements dans le domaine de la stéréochimie des condensations d'aldéhydes α, β éthyléniques.

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Condensation sur le malodinitrile

- en milieu alcoolique:

2g (0,0184 mole) d'aldéhyde 1 sont mis en solution dans 10cm^3 d'alcool et additionnés d'une goutte de pipéridine et de 2 gouttes d'acide acétique glacial. On ajoute une solution de 1g (0,0152 mole) de malodinitrile dans 10cm^3 d'alcool; après 30 minutes, formation d'un précipité jaune. Filtration.
Produit non recristallisable;
Point de décomposition: 155-160°C.

Composition en %:	trouvée:	C:62,35	H:5,11	N:25,86
	valeur théorique pour le produit de condensation:	68,76	4,49	26,74

- en milieu benzénique:

11g (0,1 mole) d'aldéhyde 1, 3,3g(0,05 mole) de malodinitrile et 2 gouttes de diéthylamine sont mélangés dans 50cm^3 de benzène à température ambiante. Après 30 minutes, dépôt d'eau au fond du récipient. Lavage à l'eau acidulée, puis à l'eau, en présence d'éther. Formation d'un précipité jaune.
Dans la phase éthérée on retrouve l'excédent de cyanoéthyl acroléine.
Le solide jaune est filtré et lavé (non recristallisable).
Point de décomposition: 130-140°C
Teneur en azote : 24,5%.

2) Condensation sur l'acide cyanacétique

- en milieu aqueux:

10,9g (0,1 mole) d'aldéhyde 1 sont ajoutés sous agitation vive à -10°C à une solution de 8,5g (0,1 mole) d'acide cyanacétique dans 5cm^3 d'eau amenée avec NaOH 40% à p.H. 9,5-10.
Après 12 heures d'agitation, pas de réaction.
L'aldéhyde 1 et l'acide cyanacétique sont récupérés après acidification.
Une deuxième tentative faite en solution eau/alcool pour solubiliser l'aldéhyde 1 ne donne pas de meilleur résultat .

- en milieu pyridinique:

30,8g (0,282 moles) d'aldéhyde 1 et 24g (0,282 mole) d'acide cyanacétique dans 30g de pyridine sont chauffés au Bain Marie pendant 8 heures (jusqu'à cessation de dégagement de CO_2).
Lavage à l'eau acidulée (H_2SO_4) puis à l'eau et extraction à l'éther.
Après évaporation de l'éther, le résidu est distillé sous un vide de 0,1mmHg. Le produit se prend en masse dans le ballon sans distiller.
Un essai de séparation en C.P.V. préparative conduit à la décomposition du produit.

3) Condensation sur l'acide malonique

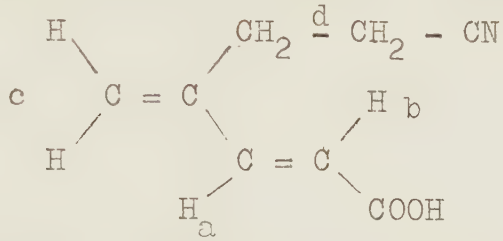
34g (0,312 mole) d'aldéhyde 1, 32g (0,308 mole) d'acide malonique dans 30g de pyridine sont chauffés au Bain Marie à 80° pendant 6 heures (jusqu'à cessation de dégagement de CO_2). Le mélange est ensuite refroidi à la glace et additionné de 170cm^3 H_2SO_4 2N.
Il se forme un dépôt huileux;
Extraction à l'éther, puis évaporation de l'éther; le résidu huileux restant, cristallise après 2 à 3 heures.
Le solide obtenu est recristallisé dans l'eau.
Obtenu: 2g d'acide 2.

$Rdt_{/1}$: 4,2%

4) Condensation sur le malonate d'éthyle.

31g (0,285 mole) d'aldéhyde 1, 46,3g (0,290 mole) de malonate d'éthyle, 30g de pyridine, 17,4g d'acide acétique et 4 gouttes de pipéridine sont chauffés 24 heures au Bain Marie à 80°. L'aldéhyde 1 n'a pas réagi après 1 jour.
Nouveau chauffage de 24 heures après addition de 10 gouttes de pipéridine; aucune réaction.

Caractéristiques de l'acide 2



P.F.: 111-113°C

Composition en % trouvée : C:62,73 H:5,77 N:9,28
théorique : 63,55 6,00 9,27

R.M.N.	protons	δ (en ppm) dans $CDCl_3$
	a	7,18 doublet J_{ab}= 16 Hz
	b	5,66 doublet
	c	5,40 et 5,30
	d	2,40 singulet

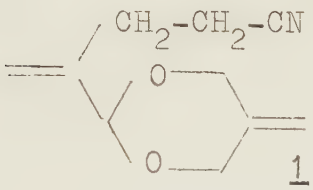
I.R.	cm^{-1}
ν C ≡ N	2265
ν C = O	1688
ν C = C	1628,1612

C H A P I T R E IV

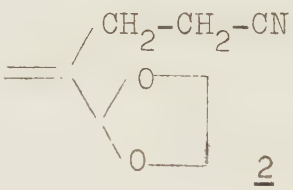
Pyrolyse d'acétals linéaires et cycliques de l'α-cyanoéthyl acroléine.

I. GENERALITES

Une récente étude (3) de la pyrolyse de deux acétals cycliques (1 et 2) de la cyanoéthyl acroléine



1



2

avait mis en évidence la formation inattendue de quantités importantes d'acétonitrile, en particulier à partir de l'acétal 1 et, dans des conditions de pyrolyse plus sévères, également à partir de l'acétal 2.

Aucun résultat expérimental n'avait alors permis de confirmer les hypothèses émises pour le mécanisme de formation de cet acétonitrile. Le problème ne pouvait trouver une solution qu'en isolant un éventuel intermédiaire de fragmentation de l'acétal.

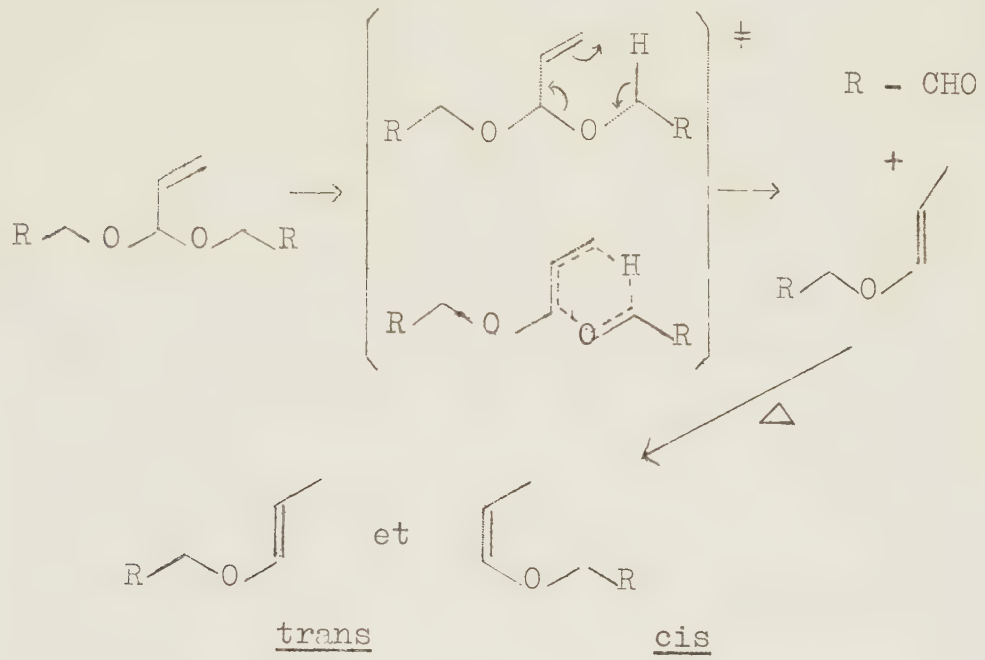
Notre but initial a donc été d'essayer d'élucider ce mécanisme; ceci nous a amené à étendre cette étude au domaine des acétals linéaires de la cyanoéthyl acroléine.

La pyrolyse d'acétals linéaires et cycliques de l'acroléine a été étudiée par F.Weiss et collab. (28), (29) et plus récemment dans notre laboratoire par J.M. Morgen (30) puis par F.Mutterer dont les travaux sont actuellement en cours.

Nous ne mentionnerons de l'ensemble de ces travaux que les résultats qui nous ont guidés dans nos propres recherches.

1) Pyrolyse d'acétals linéaires saturés de l'acroléine

La pyrolyse sans catalyseur d'acétals linéaires saturés de l'acroléine conduit à la formation d'un éther éthylénique et d'un aldéhyde:



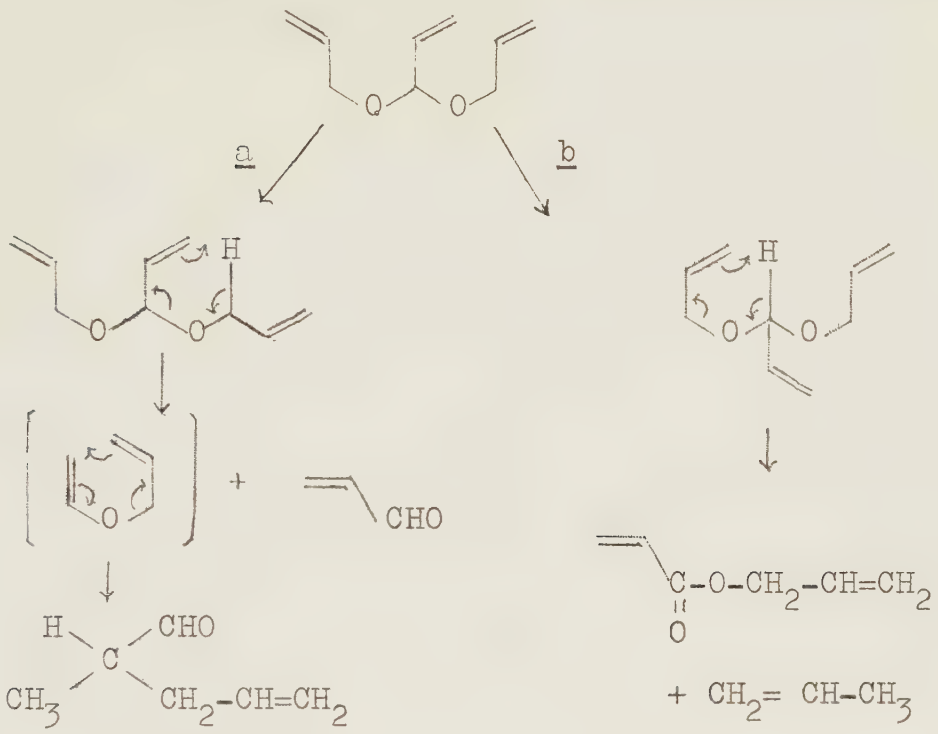
trans cis

F.Mutterer a montré que cette réaction procède par un mécanisme de transfert électronique cyclique; compte tenu des températures au quelles ces éthers sont obtenus, il y a isomérisation et l'on obtient finalement un mélange cis/trans dans lequel l'isomère trans, moins encombré, prédomine.

2) Pyrolyse de l'acétal allylique de l'acroléine

La pyrolyse de l'acétal allylique de l'acroléine (28) conduit à la formation d'ester allylique, d'aldéhyde γ,δ-éthylénique, d'acroléine et de propène.

Deux transitions sont concurrentes dans ce cas:



- La voie a procède comme dans le cas des acétals saturés par un mécanisme de transfert électronique faisant intervenir la double liaison de la partie aldéhydique et un hydrogène allylique.
  Ce transfert cyclique est immédiatement suivi d'une transposition du type Claisen (31) qui conduit à la formation d'un aldéhyde γ,δ-éthylénique.

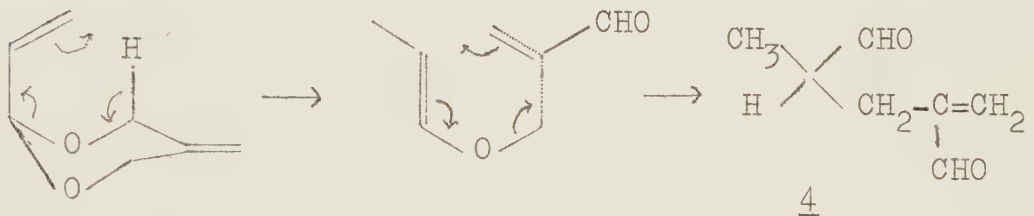
- La voie b procède par un mécanisme de transfert cyclique faisant intervenir la double liaison d'un reste allylique et l'hydrogène acétalique.

La voie a est favorisée par rapport à la voie b: il se forme plus d'aldéhyde que d'ester.

3) Pyrolyse du vinyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 (3)

Le réarrangement thermique de l'acétal cyclique 3 conduit à la formation de méthylène-2 méthyl-4 glutaraldéhyde 4 et d'ester méthallylique.

Selon les travaux de J.M.Morgen la formation de dialdéhyde procède par un mécanisme cyclique suivi d'une transposition du type Claisen selon le schéma:



3 4

En ce qui concerne la formation d'ester méthallylique, des travaux récents de F.Mutterer ont montré que la réaction procède par un mécanisme radicalaire "assisté" dû à la présence de la double liaison à caractère allylique sur le cycle dioxannique:

II. APPAREILLAGE DE PYROLYSE

1) Tube de pyrolyse

Toutes les pyrolyses ont été effectuées dans un tube en quartz en forme de U, d'un diamètre intérieur de 14mm. Pour certaines pyrolyses le tube était garni d'un remplissage formé de petits cylindres creux de quartz, de 7mm de diamètre et de 6 à 8mm de hauteur.

Le volume utile du tube vide est de $70cm^3$; ce volume tombe à $60cm^3$ avec le remplissage. Le tube est placé dans un four vertical avec couvercle réfractaire.

La température de pyrolyse indiquée correspond à la température du four à mi-hauteur; cette température varie de $\pm$ 5°C du fond du four à la face inférieure du couvercle. Le volume utile indiqué, est le volume de la portion de tube placée dans l'enceinte chauffée.

Nous avons utilisé le quartz de préférence au pyrex pour éviter une déformation accidentelle du tube.

2) Système d'injection

L'injection de produit se fait par une aiguille piquée dans un bouchon d'injection plastique placé sur un raccord rodé à l'entrée du tube de pyrolyse. Le raccord rodé comporte un ajutage latéral pour l'arrivée d'azote. L'aiguille est raccordée par un tuyau plastique de faible section, à une burette automatique de $10cm^3$, entraînée par un moteur synchrone.

Pour les pyrolyses de quantités plus importantes de produit, nous avons remplacé la burette par une pompe doseuse D.C.L. à débit variable.

3) Condensation du pyrolysat

La sortie du tube de pyrolyse est raccordée par un raccord double à un ballon surmonté de deux réfrigérants (un à double paroi et un à serpentin) refroidis à -25°C par circulation de méthanol froid.

III. PYROLYSES

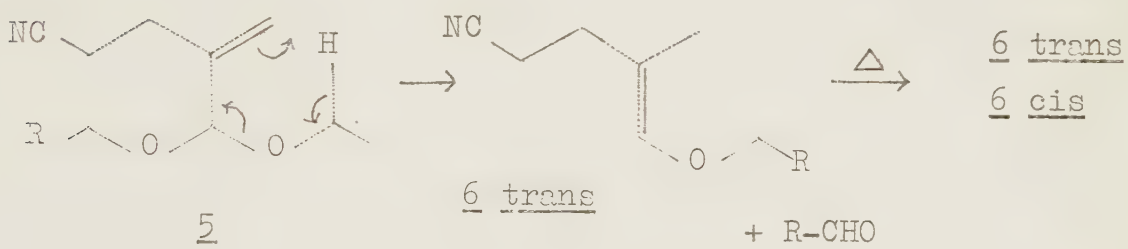
Remarque préliminaire:
Tous les résultats expérimentaux de pyrolyse rassemblés dans les tableaux de ce paragraphe sont exprimés en moles % moles de produit engagé dans la pyrolyse; en tête de tableau sont indiqués la température de pyrolyse et le temps de contact (T.C.).

A) Acétals linéaires

1) Acétals linéaires saturés:

La pyrolyse des acétals butylique et propylique de l'α-cyanoéthyl acroléine conduit à des fragments en tous points analogues à ceux obtenus par pyrolyse des acétals correspondants de l'acroléine (28).

Dans les deux cas il y a formation d'éther éthylénique et d'aldéhyde suivant le schéma:



5 → 6 trans + R-CHO

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

Pyrolyse de l'acétal 5	R= nC_3H_7	R= C_2H_5
Température :	440°C	
T.C. :	29 s	33 s
- acétal non transformé	12,8	17,5
- éther éthylénique 6	67	65,6
- butyraldéhyde	51	
- proprionaldéhyde		49,4

Il faut noter l'absence d'acétonitrile même à des températures de pyrolyse supérieures (480°C).

La température de pyrolyse a été fixée pour ces deux acétals, ainsi que pour l'acétal allylique, à une valeur qui nous permettait de retrouver dans le pyrolysat 10 à 20% de produit non transformé.

L'éther éthylénique est présent sous ses deux formes isomères 6 cis et 6 trans dans le pyrolysat; l'isomère trans prédomine (79% pour l'éther propylique, 82% pour l'éther butylique).

Nous avons vérifié sur l'éther butylique trans que la présence des deux isomères est due à une équilibration thermique; de nombreuses isomérisations de ce type sont mentionnées dans la littérature: nous ne citerons pour exemple que le cas de l'isomérisation du butène-2 avec équilibration thermique de formes cis et trans (32).

Nous avons attribué la configuration trans à l'isomère prédominant, cette configuration étant la moins encombrée.

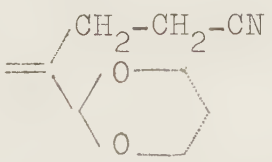
Signalons que le problème de la structure de ces éthers n'a pas de solution immédiate en R.M.N.; il y a cependant une différence nette entre le spectre des 4 protons du reste cyanoéthyle de l'isomère trans et le spectre des protons correspondants de l'isomère cis; pour l'isomère trans les 4 protons apparaissent sous forme d'une bande fine unique (A_4); pour l'isomère cis par contre, ces 4 protons apparaissent sous forme de spectre du type A_2B_2.

On peut penser que dans le cas de l'isomère cis l'encombrement stérique oblige le CH_2 voisin de la double laiison à prendre une position telle que son déplacement chimique soit différent de celui du CH_2 voisin du nitrile.

Un cas analogue est observé pour les acétals de la cyanoéthyl acroléine, qui présentent pour les 4 protons du reste cyanoéthyle un spectre du type A_2B_2, alors que les protons du même reste apparaissent dans le cas de la cyanoéthyl acroléine sous forme d'une bande fine unique.

S'il s'agit réellement d'un empêchement de la libre rotation du reste cyanoéthyle, ce phénomène devrait disparaître à haute température.

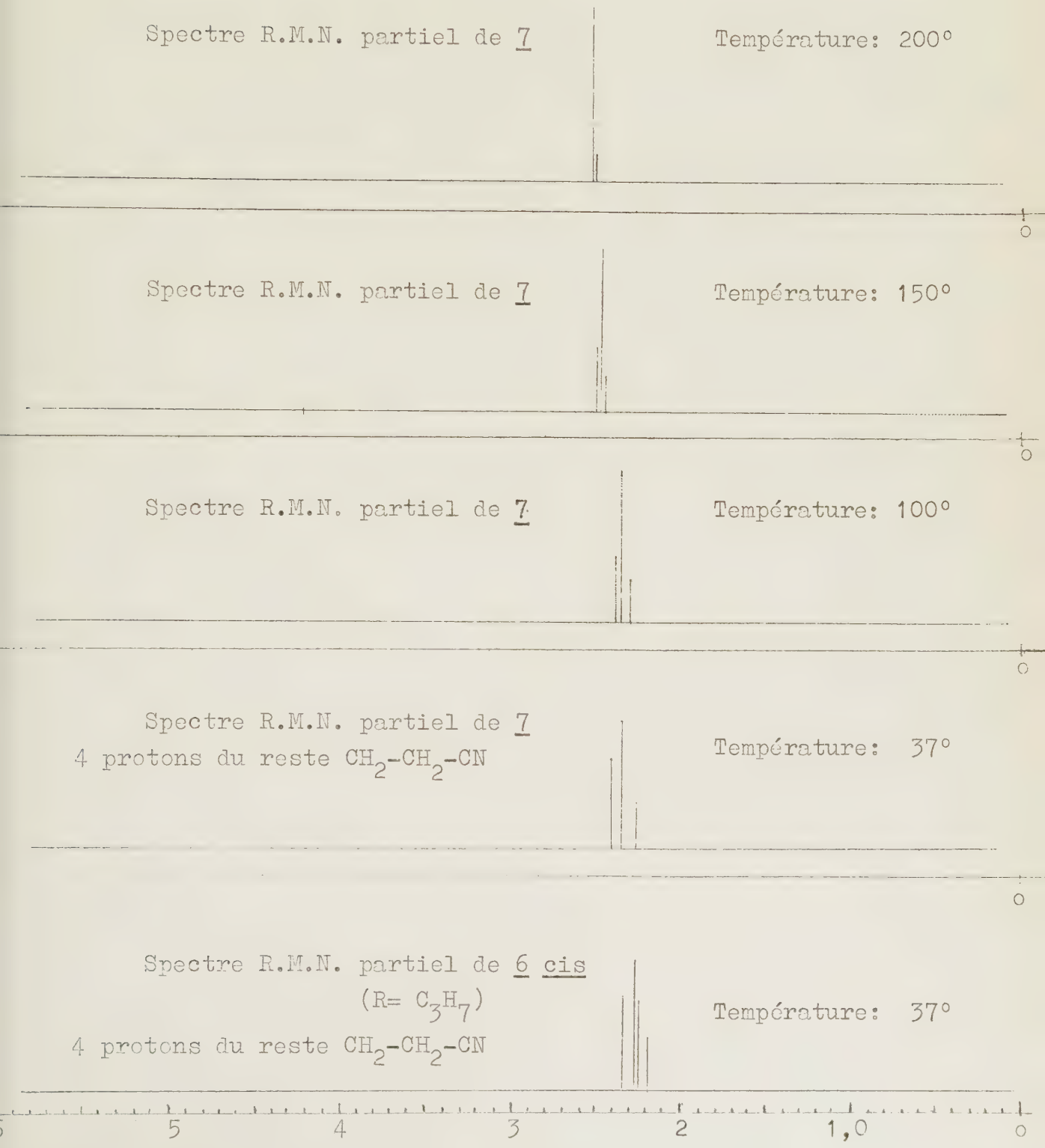
Nous ne disposions pas de quantités suffisantes d'éther 6 cis pour fait cet essai. Par contre l'expérience a été réalisée avec succès sur l'acétal 7.



7

Les spectres R.M.N. ont été pris à 37, 100, 150 et 200°C. A 37°C les 4 protons qui nous intéressent sortent sous forme de triplet; à 100 et 150° le pic central croit et s'affirme et les pics latéraux se rapprochent du pic central; à 200°C il ne reste qu'une seule bande avec un léger épaulement (voir page suivante).

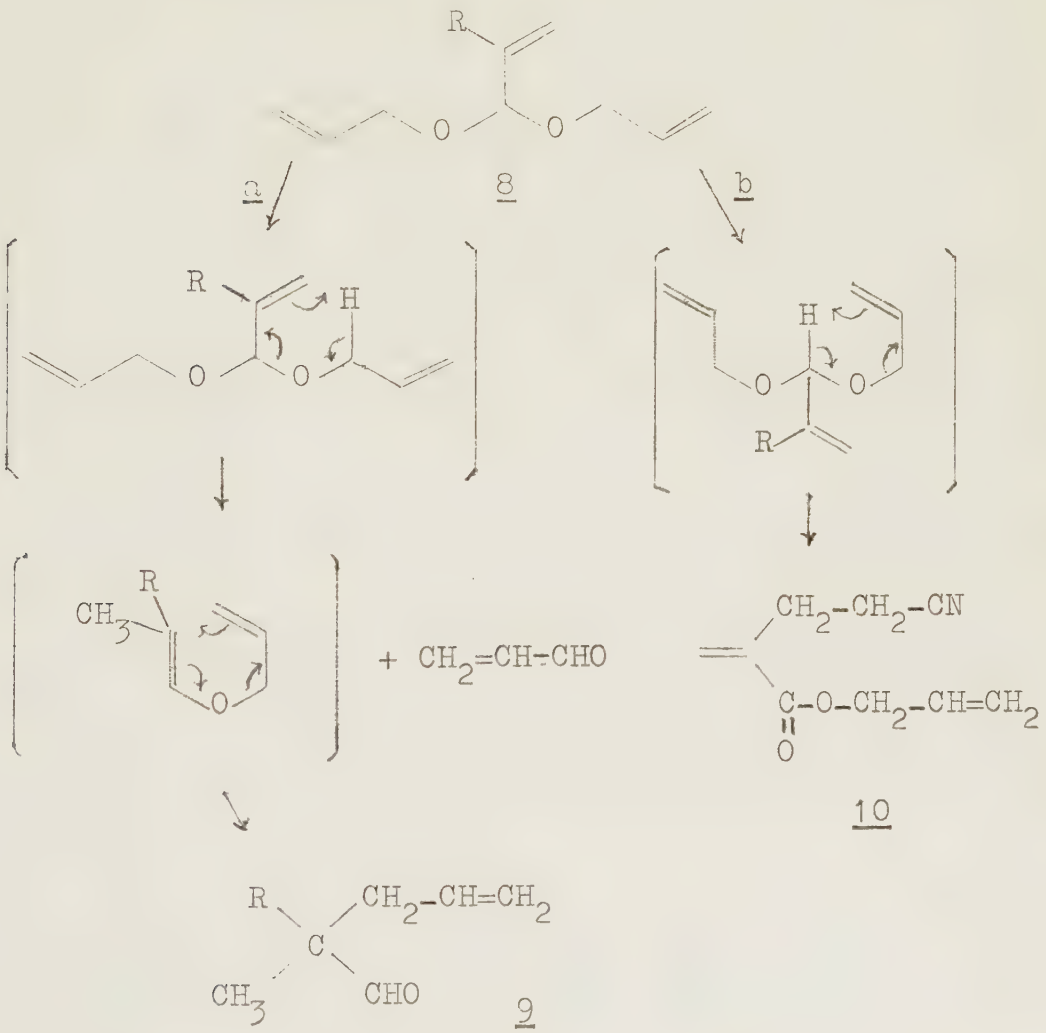
Evolution du spectre R.M.N. des 4 protons du reste CH_2-CH_2-CN de 7 avec la température.



2) Acétal allylique

La pyrolyse à 420-425° de l'acétal allylique de la cyanoéthyl acroléine (8 R= $-CH_2-CH_2-CN$) conduit à une coupure analogue à celle de l'acétal allylique de l'acroléine (8 R=H) (28).

Deux transitions sont en effet concurrentielles:



La voie a conduit par transfert cyclique, puis transposition type Claisen, au cyanoéthyl-2 méthyl-2 propen-4al.

La voie b conduit, par transfert cyclique faisant intervenir une double liaison allylique et l'hydrogène acétalique, à l'α-cyanoéthyl acrylate d'allyle.

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus avec l'acétal de la cyanoéthyl acroléine et ceux obtenus par F.Weiss pour l'acétal de l'acroléine:

Pyrolyse de l'acétal 8	R= CH_2-CH_2-CN	R = H
Température : T.C. :	420-425° 31,3 s	360 - 370°
- acétal 8 non transformé	18	4,5
- ester 10	23,5	32
- aldéhyde 9	44,3	53
- acroléine	37,6	53,5

Dans les deux cas l'évolution selon la voie a est prépondérante.

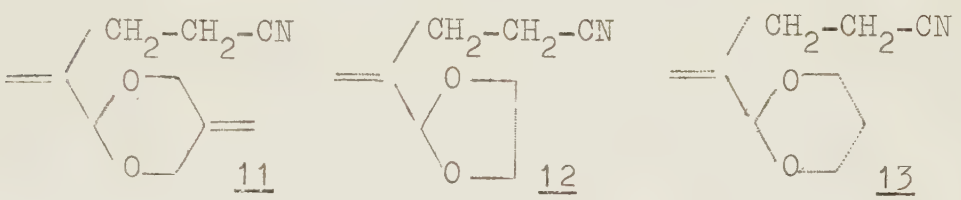
Notons cependant la plus grande résistance de l'acétal 8 (R = CH_2-CH_2-CN): en effet, pour une température de pyrolyse de 420-425°, la coupure est moins complète que pour l'acétal 8 (R = H) pyrolyse à 360-370°, les autres conditions étant analogues.

Notons également l'absence d'acétonitrile dans le pyrolysat de 8 (R = CH_2-CH_2-CN). Nous reviendrons plus tard sur le comportement à haute température de cet acétal.

B) ACETALS CYCLIQUES

1) Approche du problème

Dans un premier temps nous avons pyrolysé les acétals 11, 12, 13 dans des conditions identiques;



Nous avons pyrolysé dans les mêmes conditions l'α-cyanoéthyl acroléine 14, ceci, afin de définir la participation de la structure acétalique dans un mécanisme de fragmentation conduisant à la formation d'acétonitrile.

Cette série de pyrolyses a été effectuée à des températures variant entre 480 et 490°C en tube de quartz vide, avec des temps de contact longs.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant.

Pyrolyse de:	11	12	13	14
Température:	480°	480°	480°	485-490°
T.C.:	112 s	96 s	105 s	69 s
Produit non transformé	1,2	51	47,2	40
Cyanoéthyl acroléine	11	3,3	11	
Acétonitrile	26,5	11,4	7,6	17
Méthacroléine	25		2,2	1,75

Précisons que les produits dosés dans les pyrolysats sont accompagnés d'un nombre important d'autres fragments que nous n'avons pas identifiés ou qui sont particuliers à certains acétals (par exemple ester méthallylique pour le pyrolysat de 11).

Cette précision étant faite, il ressort de cette série d'essais que les acétals 12 et 13 et l'aldéhyde 14 ont une résistance à la pyrolyse à peu près équivalente; par ailleurs la formation d'acétonitrile lors de la pyrolyse des acétals 12 et 13 n'est aucunement favorisée par la structure acétalique, puisque 14 libère également de l'acétonitrile et même dans des proportions légèrement supérieures.

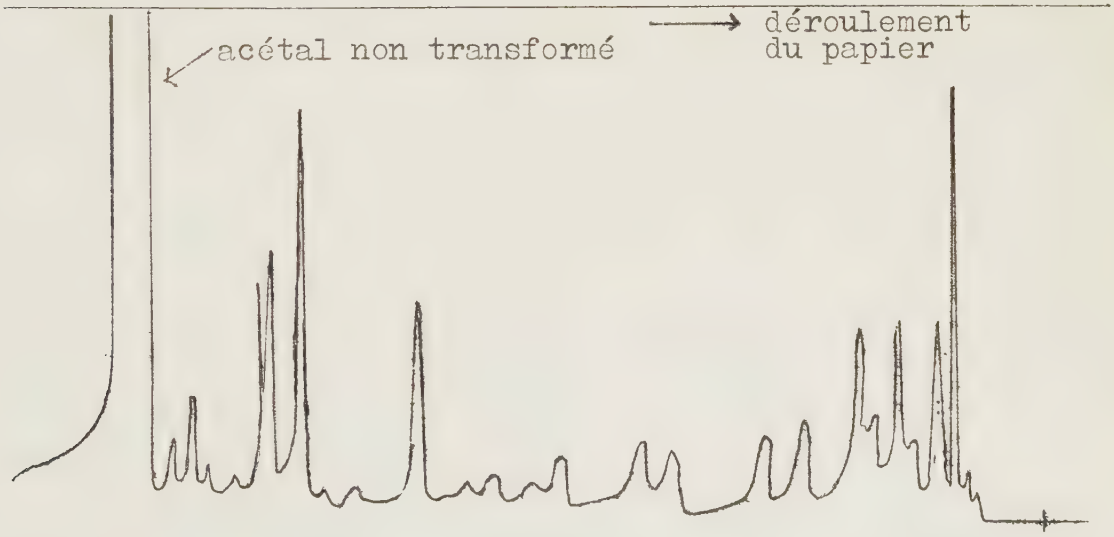
L'acétal 11, quant à lui, a un comportementnettement différent des deux autres acétals puisque dans ces conditions il est presque complètement dégradé.

Deux conclusions se dégagent de cette série de pyrolyses:

- Les acétals 12 et 13 ont une stabilité thermique assez grande; leur dégradation nécessite des conditions de pyrolyse très sévères qui conduisent alors à un cracking général de la molécule en de nombreux fragments (voir chromatogramme ci-dessous); l'acétonitrile n'est dans ce cas que l'un des termes ultimes stables de ce fractionnement et il n'est pas question d'établir un quelconque mécanisme de formation de ce produit.

- La fragmentation quasi totale de l'acétal 11 permet d'envisager une transition bien spécifique, réalisable dans des conditions plus douces.

Cette transition pourrait provenir de la nature allylique de cet acétal cyclique et doit aboutir à la formation d'acétonitrile.



Chromatogramme du pyrolysat à 480°C de l'acétal 12

2) Coupure thermique de l'acétal 11

Dans cette optique nous avons pyrolysé l'acétal 11 à des températures comprises entre 410 et 480°, avec l'espoir d'isoler un intermédiaire de formation d'acétonitrile, dans les conditions les plus douces.

Les résultats expérimentaux de ces pyrolyses effectuées à 410,450 et 480° en tube quartz, sont rassemblés dans le tableau suivant:

Pyrolyse de l'acétal 11			
Température :	410°	450°	480°
T.C. :	124 s	117 s	112 s
- acétal non transformé	54	21,2	1,2
- méthacroléine	6,3	17,3	25
- acétonitrile	0	5,9	26,5
- cyanoéthyl acroléine	9,3	16,7	11
- ester méthallylique 16	3	5,1	6
- dialdéhyde 15	3,4	2,1	0,68

Les résultats les plus significatifs sont obtenus à 410 et 450°.

En effet à 410° il ne se forme pas d'acétonitrile mais méthacroléine et cyanoéthyl acroléine sont déjà présents dans le pyrolysat de même que l'ester méthallylique 16 et le dialdéhyde 15.

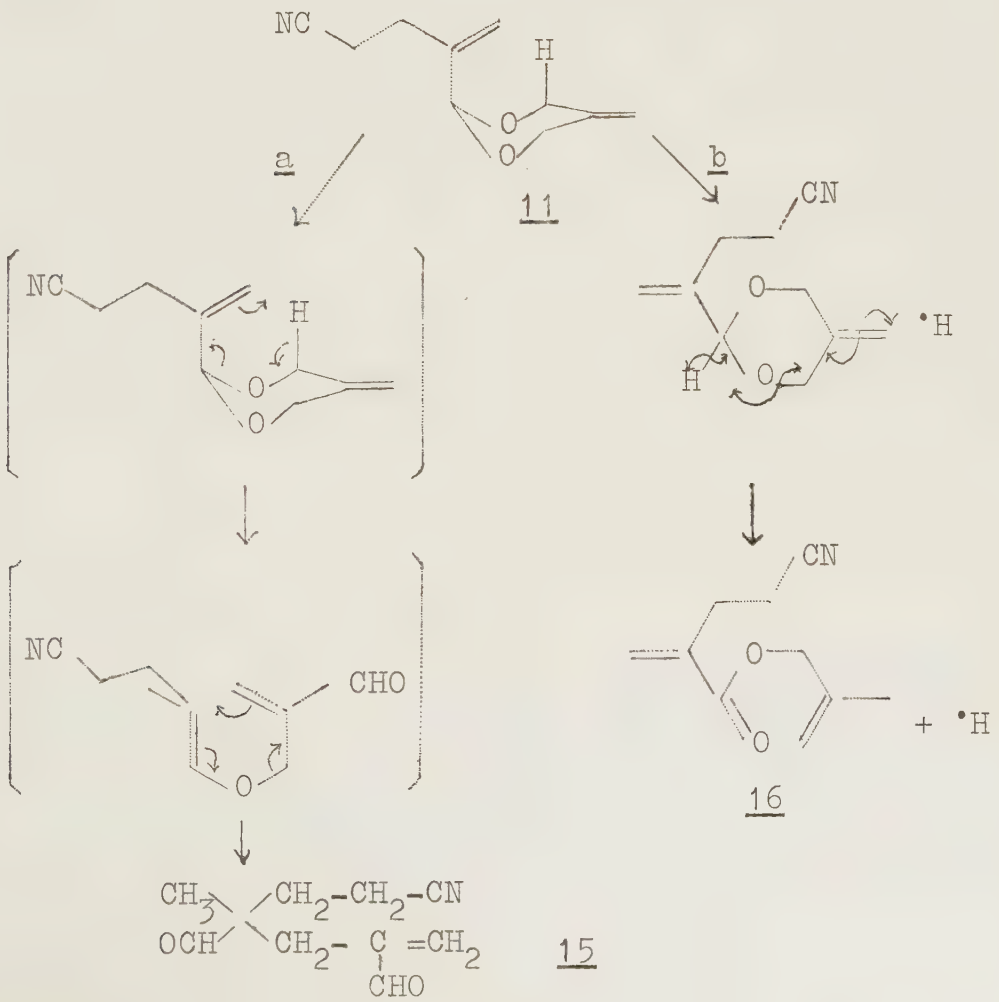
A 450° l'acétonitrile fait son apparition tandis que les proportions de méthacroléine et de cyanoéthyl acroléine augmentent fortement dans le pyrolysat; les proportions d'ester méthallylique croissent légèrement tandis que celles du dialdéhyde décroissent.

Cette évolution est confirmée à 480° avec cependant une anomalie pour la cyanoéthyl acroléine.

Ces constatations nous ont amenés à penser que le dialdéhyde 15 pouvait être un intermédiaire de formation d'acétonitrile, de méthacroléine et peut-être même de cyanoéthyl acroléine.

La formation de l'ester 16 et du dialdéhyde 15 sont à rapprocher de la formation de produits analogues lors de la pyrolyse du vinyl-2 méthylène-5 dioxanne-1,3 3 (voir le paragraphe GENERALITES).

Les deux transitions sont les suivantes:



La voie a conduit par transfert cyclique puis transposition type Claisen au glutaraldéhyde 15.

La voie b conduit par un mécanisme radicalaire "assisté" à l'ester méthallylique 16.

Nous avons eu beaucoup de difficultés pour isoler le glutaraldéhyde 15 à cause, d'une part, de son point d'ébullition élevé, d'autre part, de sa fragilité à la température.

Seules les quantités nécessaires pour la spectroscopie I.R. et R.M.N. ont pu être obtenues.

Nous n'avons par conséquent pas pu réengager cet intermédiaire dans un essai de pyrolyse afin de déterminer son rôle dans la formation d'acétonitrile.

Cependant nous disposions d'un produit de structure analogue plus facilement accessible.
Il s'agit du cyanoéthyl-2 méthyl-2 pentèn-4 al. 9 (R= CH_2-CH_2-CN), produit de pyrolyse principal de l'acétal allylique de la cyanoéthyl acroléine.

3) Pyrolyse à haute température de l'acétal allylique 8 et de l'aldéhyde 9 (R = CH_2-CH_2-CN).

Nous avons donc repris la pyrolyse de l'acétal allylique de la cyanoéthyl acroléine et de l'aldéhyde 9 à des températures plus élevées.

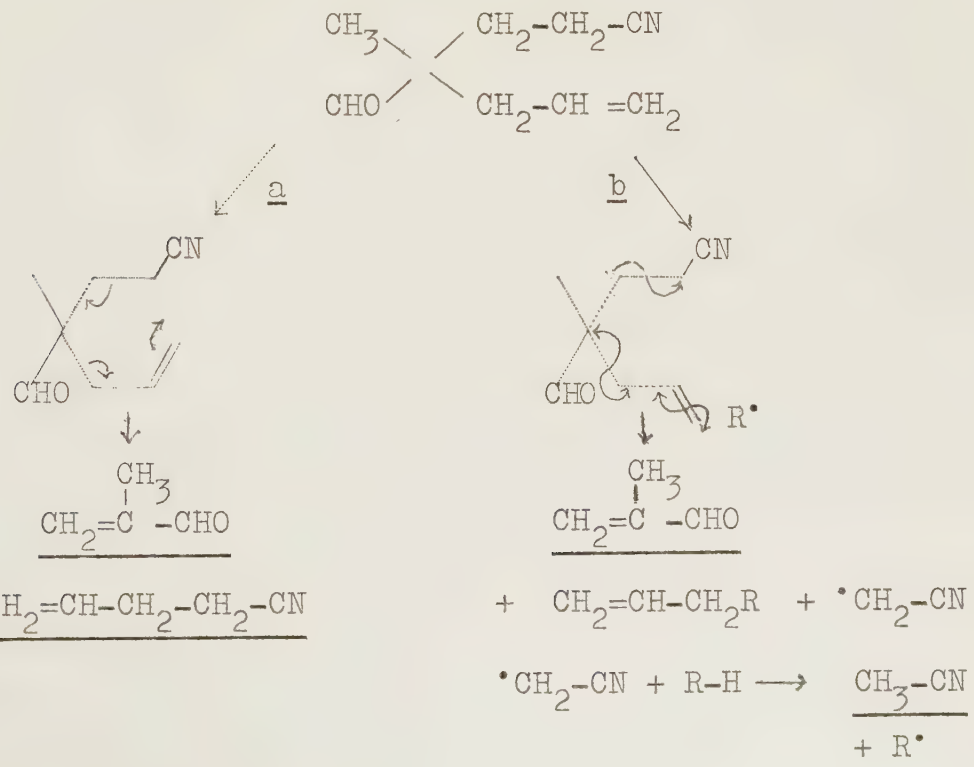
Dans les deux cas il y a formation d'acétonitrile et de quantités importantes de pentène-4nitrile.

Dans le cas de l'acétal il n'y a pratiquement pas d'aldéhyde 9 dans le pyrolysat.

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

Produit engagé	Acétal 8 (R= CH_2-CH_2-CN)	Aldéhyde 9 (R= CH_2-CH_2-CN)
Température :	480°	480°
T.C. :	130 s	95 s
Produit non transformé	traces	traces
méthacroléine	23	36,6
acétonitrile	16,5	27,4
penten-4 nitrile	20	35,8

Deux transitions concurrentes peuvent être envisagées pour la coupure de l'aldéhyde 9:

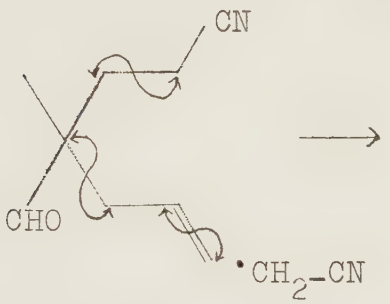


La voie a conduit par transfert cyclique à la formation de pentènenitrile et de méthacroléine.

La voie b conduit par un mécanisme radicalaire "assisté" à la formation de méthacroléine et d'acétonitrile.

Le tronçon $R-CH_2-CH = CH_2$, qui peut être du propène avec R = H, n'a pas été mis en évidence parmi les différents produits annexes formés et non déterminés.

Il n'est pas exclu que la formation de pentène nitrile se fasse aussi selon un mécanisme radicalaire assisté:



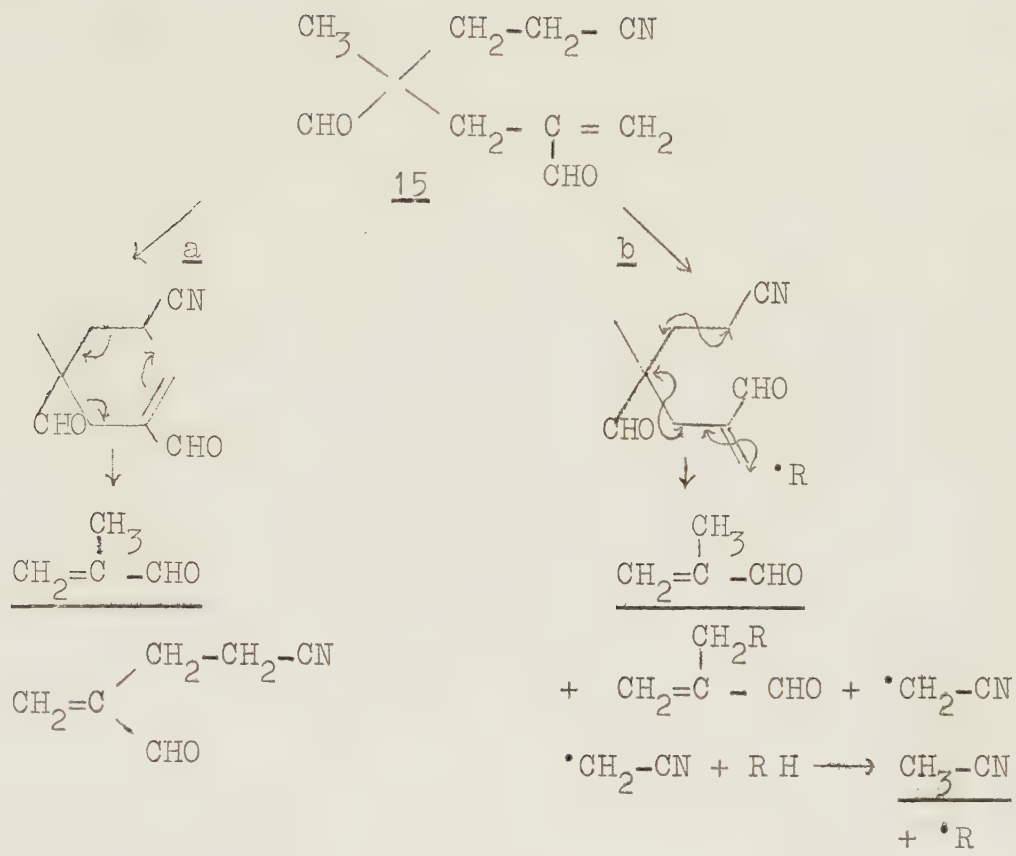
$$CH_2 = \overset{CH_3}{\underset{|}{C}} - CHO$$

$$CH_2 = CH-CH_2-CH_2-CN$$

$$\bullet CH_2 - CN$$

De toute manière il reste acquis que la formation d'acétonitrile lors de la pyrolyse à haute température de l'acétal allylique passe par la formation intermédiaire de l'aldéhyde 9.

On peut dès lors penser que le dialdéhyde 15, produit de pyrolyse de l'acétal cyclique 11, subit le même fractionnement à haute température.



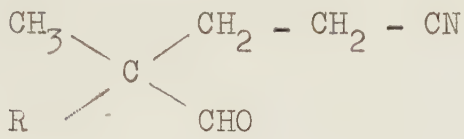
La voie a conduit à la formation de méthacroléine et de cyanoéthyl acroléine.

La voie b conduit à la formation d'acétonitrile et de méthacroléine.

Il est intéressant de constater que lors de la pyrolyse à 410° de l'acétal 11, cas dans lequel il ne se forme pas encore d'acétonitrile, les proportions de méthacroléine et de cyanoéthyl acroléine présentes dans le pyrolysat sont à peu près équivalentes. Ceci correspond à cette température, à une évolution du dialdéhyde 15 selon la seule voie a.

L'évolution selon la voie b apparaît à 450° et devient prépondérante à 480°.

Enfin on pouvait se demander si des structures du type 17



17

étaient également susceptibles de conduire par pyrolyse à l'acétonitrile; une série d'essais de pyrolyse de 17 ($R = CH_3$) en tube quartz vide a donné les résultats suivants: (% en volume dans le pyrolysat)

Pyrolysat de l'aldéhyde 17 ($R = CH_3$)			
Température :	440°	480°	510°
T.C. :	83 s	78 s	75 s
Produit non transformé	98	95	90
Acétonitrile		traces	traces

Ceci montre effectivement que la nature allylique du reste R dans une structure 17 a une influence prépondérante et d'ailleurs bien compréhensible dans le mécanisme de dégradation.

Conclusion

La fragmentation thermique des acétals linéaires de l'α-cyanoéthyl aeroléine est analogue à celle des acétals correspondants de l'acroléine.

Les acétals cycliques ont une stabilité thermique nettement supérieure à celle des acétals linéaires ; leur fragmentation nécessite des conditions de pyrolyse sévères qui entrainent la formation de nombreux produits.

Le (cyanoéthyl - 1 vinyl) - 2 méthylène - 5 dioxanne - 1,3 occupe une place à part parmi les acétals cycliques ; son comportement est, là encore, analogue à celui de l'acétal correspondant de l'acroléine. L'un des produits formés se dégrade ultérieurement en acétonitrile, méthacroléine et α - cyanoéthyl acroléine, selon un processus bien défini.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les pyrolyses ont toutes été effectuées à l'aide du matériel déjà décrit.

Les conditions expérimentales sont définies par 3 facteurs:

- température du four
- débit d'injection de produit
- tube vide ou garni de remplissage.

Dans tous les cas le débit d'azote était le même: 300 à 400 cm^3/heure.

L'analyse qualitative des pyrolysats de même que les dosages quantitatifs ont été effectués sur différents appareils analytiques de chromatographie en phase gazeuse:

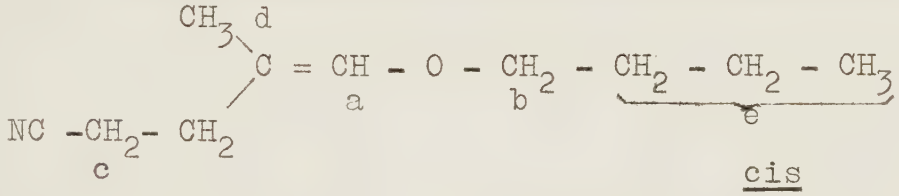
- Intersmat IGC 12
- Aerograph HY FI 600 C
- Girdel.

Les produits nouveaux ont été séparés pour analyse soit par distillation sur colonne à bande tournante "Büchi" soit par chromatographie gazeuse préparative sur Aerograph Autoprep 700.

Pyrolyse de l'acétal butylique 5 ($R=C_3H_7$)

On pyrolyse 10g de produit à 440° en tube quartz avec remplissage (débit d'injection: 25cm^3/heure).
On recueille 8,5g de pyrolysat.
On sépare par distillation le mélange cis/trans de l'éther 6 et le butyraldéhyde (identifié par I.R. et R.M.N.).
La séparation des deux isomères est obtenue par C.P.V. préparative à 120° sur colonne 3m réoplex 8,25% sur Chromosorb G.

Les caractéristiques de ces 2 isomères sont mentionnées ci-après:

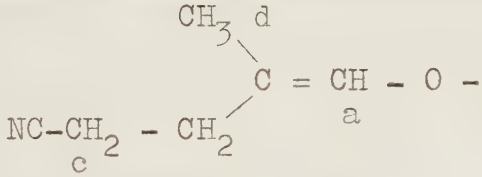


			cis	trans
Eb_9 : 114-116° C			n_D^{20}: 1,4502	1,4478
R.M.N.:	17 protons	intégration	δ(ppm/TMS)	
	a	1	5,92	5,87
	b	2	3,71	3,67
	c	4	2,16-2,56 (A_2B_2)	2,36
	d	10	1,58	1,58
	e		0,75-1,55	0,75-1,53
I.R.			cm^{-1}	
	C ≡ N		2250	2255
	C = C		1682	1683
	C - O - C		(1127 (1161 (1187	1130 1150 1182

Pyrolyse de l'acétal propylique 5 (R = C_2H_5)

On pyrolyse 10g d'acétal à 440°C en tube quartz avec remplissage (débit d'injection: 25cm^3/heure).
On recueille environ 8,5g de pyrolysat.
On sépare par distillation le mélange cis/trans de l'éther 6 (R = C_2H_5) et le propionaldéhyde (I.R. et R.M.N.).
La séparation des deux isomères est obtenue par C.P.V. préparative à 125° sur colonne 1m50 réoplex 10% sur Chromosorb P.

Les caractéristiques de ces deux isomères sont mentionnées ci-dessous:

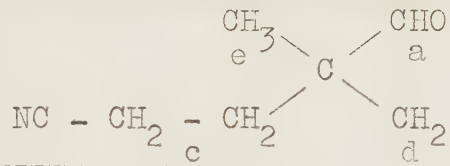


			cis	trans
Eb_{10}: 95-97°C		n_D^{20}:	1,4495	1,4462
R.M.N.:	15 protons	intégration	δ(ppm/TMS)	
	a	1	5,97	5,92
	b	2	3,68	3,65
	c	4	2,1 à 2,5 (A_2B_2)	2,41
	d	5	1,62	1,60
	e		1,4-1,8	1,4-1,85
	f	3	0,94	0,94
I.R.			cm^{-1}	
	C ≡ N		2255	2255
	C = C		1683	1683

Pyrolyse de l'acétal allylique 8 ($R=CH_2-CH_2-CN$) à température modérée.

On pyrolyse 10g de produit à 420-425°C en tube quartz garni de remplissage (débit d'injection: $25cm^3$/heure).
On recueille environ 8,2g de pyrolysat.
On sépare par distillation le mélange aldéhyde 9 et ester 10 et l'acroléine (identification par I.R. et R.M.N.).
L'aldéhyde 9 et l'ester 10 sont ensuite séparés par C.P.V. préparative sur colonne de 3m Réoplex 8%.

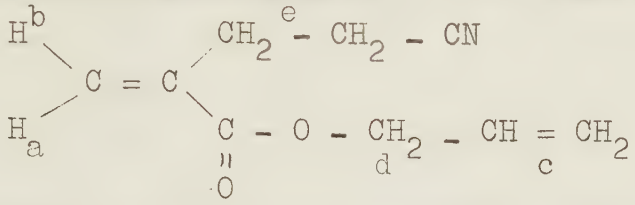
Les caractéristiques de l'aldéhyde 9 et de l'ester 10 sont les suivantes:



Eb_4 : 108-190°C — n_D^{20}: 1,4634

R.M.N.	13 protons	intégration	δ(ppm/TMS)
	a	1	9,36
	b	3	4,92-6,08
	c	4	2,5-2,21
	d	2	2,06-1,7
	e	3	1,12

I.R.	cm^{-1}
C ≡ N	2255
C = O	1725
C = C	1642



Eb_4 : 103-105°C

R.M.N.	11 protons	intégration	δ(ppm/TMS)
	a		6,37
	b	5	5,80
	c		6,25-5,1
	d	2	4,68
	e	4	2,65

I.R.	cm^{-1}
C ≡ N	2250
C = O	1717
C = C	1650-1631
C - O	1136-1192

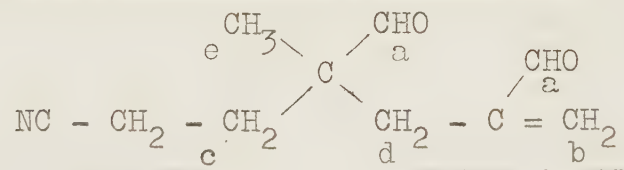
Pyrolyse des acétals 11, 12, 13 et de la cyanoéthyl acroléine 14 à haute température.

On pyrolyse 10g de produit à 480-490°C en tube quartz vide (débit d'injection: 6,5cm^3/heure).
Dans les 4 cas on recueille environ 8g de pyrolysat.
Les pyrolysats sont analysés et dosés par C.P.V.

Pyrolyse de l'acétal 11 à 410, 450 et 480°C

On pyrolyse 3x10g de produit à 41o, 450 et 480° en tube quartz vide (débit d'injection: 6,5cm^3/heure). On recueille respectivement 8,5 - 8,2 et 8g de pyrolysat. La composition des pyrolysats est déterminée par C.P.U. La distillation du pyrolysat obtenu à 480° permet d'isoler et d'identifier l'acétonitrile, la méthacoléine et la cyanoéthyl acroléine.
La distillation du pyrolysat obtenu à 410° permet d'isoler l'ester 16 et l'aldéhyde glutarique 15.
Ces produits sont purifiés pour analyse I.R. et R.M.N. par C.P.V. préparative (200° colonne 1m50 garnie de S.E. 30 10% sur Chromosorb W).

Les caractéristiques de l'aldéhyde 15 sont les suivantes:

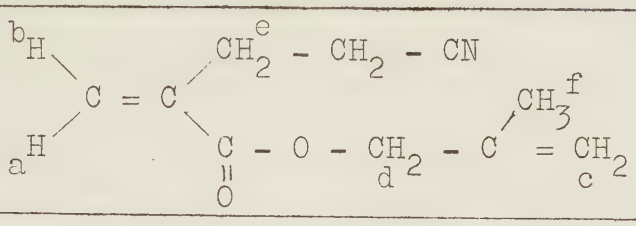


Eb_4 : 130-140°C

R.M.N.	13 protons	intégration	δ(ppm/TMS)
	a	2	9,42 et 9,36
	b	2	6,32 et 6,2
	c, d	6	2,6 à 1,6 (non résolu)
	e	3	1,08

I.R.		cm^{-1}
	C ≡ N	2250
	C = O	1723 1685 (conj.)
	C = C	1623

Caractéristiques de l'ester 16:



Eb_4 : 112-113°C

R.M.N.	13 protons	intégration	δ(ppm/TMS)
	a	1	6,31
	b	1	5,77
	c	2	4,95
	d	2	4,56
	e	4	2,59
	f	3	1,79

I.R.		cm^{-1}
	C ≡ N	2250
	C = O	1720
	C = C	1660
		1632 (conj.)
	C - O	1192 et 1142

Pyrolyse de l'acétal allylique 8 et de l'aldéhyde 9 ($R=CH_2-CH_2-CN$) à haute température.

On pyrolyse 10g de produit (8 ou 9) à 480° en tube quartz vide (débit d'injection: 6,5cm^3/heure).
On recueille dans les deux cas environ 7,5g de produit.
On identifie par C.P.V. l'acétonitrile et la méthacroléine dans le pyrolysat.
Le pentène-4 nitrile est isolé par C.P.V. préparative à 110° sur colonne 1m50 garnie de SE 30 10% sur Chromosorb W.
Sa structure est établie par spectroscopie I.R. et R.M.N.
Ce produit est par ailleurs déjà décrit dans la littérature (33).

Pyrolyse du cyanoéthyl isobutyraldéhyde 17

(pour la préparation voir (34)).

On pyrolyse 3x10g de produit à 440, 480 et 510°C en tube quartz vide (débit d'injection: 6,5cm^3/heure).

La composition du pyrolysat est déterminée par C.P.V. analytique.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Notre but initial était d'étudier, dans un premier temps, la réactivité de l'α-cyanoéthyl acroléine vis-à-vis de dérivés maloniques et en particulier vis-à-vis du malodinitrile.

Les résultats peu convaincants que nous avons enregistrés au cours de plusieurs mois de recherches, nous ont alors incité à vérifier la réactivité d'autres aldéhydes α, β éthyléniques vis-à-vis de dérivés maloniques.

Il se trouve que, par la suite, ce qui ne devait être, au départ, qu'un contrôle annexe de réactivité est devenu une étude intéressante sur la stéréochimie de ces condensations et représente de ce fait une partie importante de nos travaux.

Nous avions prévu dans un deuxième temps d'étudier la formation d'acétonitrile par dégradation thermique d'acétals cycliques de l'α-cyanoéthyl acroléine.

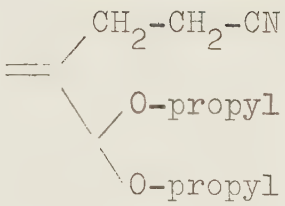
L'expérience aquise dans notre laboratoire dans le domaine des dégradations thermiques d'acétals linéaires ou cycliques ainsi que l'utilisation de techniques telles que la C.P.V. préparative pour les séparations, l'I.R. et la R.M.N. pour les interprétations de structure, nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous avons en particulier pu éviter l'écueil des dégradations à très haute température qui conduisent à des fragmentations nombreuses et variées dont l'interprétation est aléatoire.

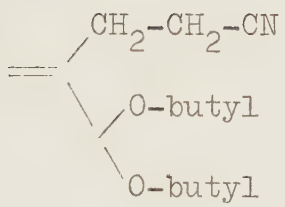
TABLEAU RECAPITULATIF

Produits nouveaux

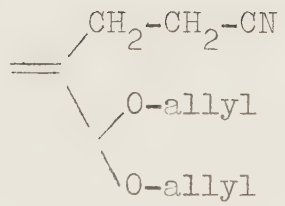
- Acétals



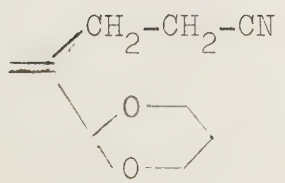
Eb_{14} = 118°C



Eb_5 = 133°C



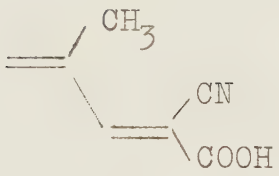
Eb_5 = 114°C



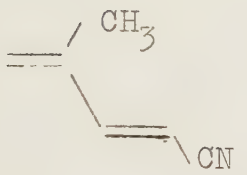
Eb_5 = 124-125°C

- Diènes conjugués

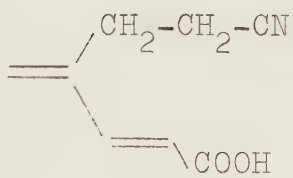
F = 50-52°C



F = 115-120°C

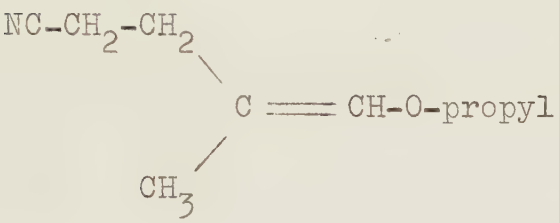


Eb_{12}=45-46 °C



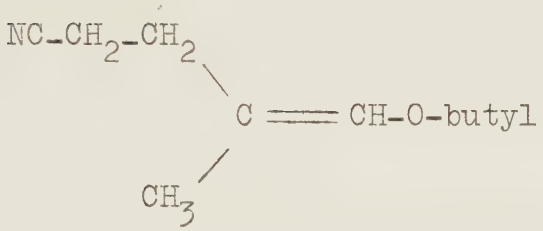
F = 111-113°C

- Produits de pyrolyse



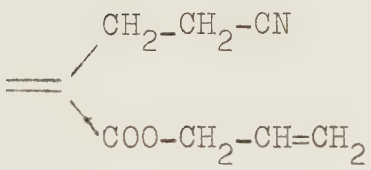
cis $n_D^{20} = 1,4495$

trans $n_D^{20} = 1,4462$

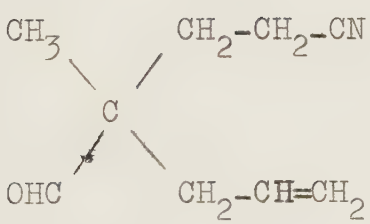


cis $n_D^{20} = 1,4502$

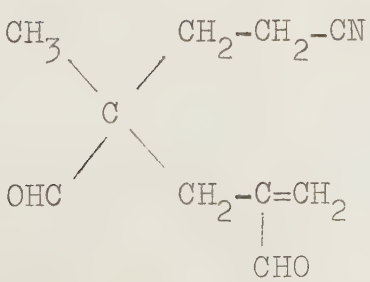
trans $n_D^{20} = 1,4478$



$Eb_4 = 103-105°C$



$Eb_4 = 108-109°C$



$Eb_4 = 130-140°C$

B I B L I O G R A P H I E

1. F.WEISS et R.RUSCH, Bull.Soc.Chim., 1964, 550.
2. F.WEISS, R.RUSCH et A.LANTZ, Bull.Soc.Chim., 1965,490.
3. F.WEISS, A.ISARD, A.LANTZ et G.BONNARD, Bull.Soc.Chim. 1965, 1732.
4. F.WEISS et R.RUSCH, Bull.Soc.Chim., 1964, 550.
5. B.A.ARBUZOV et E.Kh.ISKHAKOVA, Chem.Abstr., 1958, 52, 339.
6. O.DIELS et K.ALDER, Ann.Chem., 1928, 460, 98; H.L.HOLMES, Organic Reactions, J.Wiley and Sons, New-York, 1948, T.IV, p.90.
7. H.A.BRUSON, T.W.RIENER, J.amer.chem.Soc.,1943,65,26.
8. F.WEISS, A.ISARD et R.BENSA,Bull.Soc.Chim.,1965,1355.
9. SOCIETE D'ELECTROCHIMIE UGINE, Brevet Français 1350741 (8/12/62).
10. C.A.McKENZIE et J.H.STOCKER, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 3148.
11. H.ADKINS et B.H.NISSEN, J.amer.chem.Soc., 1922 ,44, 2750.
12. H.O.L.FISCHER et E.BAER, Helv.Chim.Acta, 1931,18,516.
13. L.J.ANDREW, J.amer.chem.Soc., 1945,67,718.
14. W.BORSCHE, R.MANTEUFFEL, Ann.Chem., 1934,512,108.
15. H.R.SNYDER, J.amer.chem.Soc., 1949, 71,1055-57.

16. C.M.CAWLEY, J.T.EVANS et E.H.FARMER, J.chem.Soc., 1930, 530.

17. ALLAN, VAN ALLEN, Organic Synthesis, 1944,24,92.

18. O.DOEBNER, Ber., 1902,35,1136.

19. T.LENNARTZ, Ber.,1943,76,1009.

20. H.MEERWEIN, Ann.Chem., 1908,358,82.

21. A.A.BOTHNER-BY et R.K.HARRIS, J.amer.chem.Soc., 1965,3451-55.

22. ELIEL, Stéréochimie der Kohlenstoffverbind.,1966,397.

23. VARIAN, NMR Spectra Catalog, spectres N°62,97,135.

24. S.PATAI et Z.RAPPOPORT, J.chem.Soc., 1962,396-403.

25. COREY et FRAENKEL, J.amer.chem.Soc., 1953,75,1168.

26. ZIMMERMANN, J.amer.chem.Soc., 1959, 2086.

27. B.B.CORSON et R.W.STOUGHTON, J.amer.chem.Soc., 1928,50,2825.

28. F.WEISS, A.LANTZ et A.ISARD, Bull.Soc.Chim.,1965, 3215.

29. F.WEISS, A.ISARD et R.BENSA, Bull.Soc.Chim.,1965, 1358.

30. J.M.MORGEN, Thèse, Strasbourg, 1966.

31. K.C.BRANNOCK, J.amer.chem.Soc., 1959,81,3379.

32. G.B.KISTIAKOWSKY et W.R.SMITH, J.amer.chem.Soc., 1934,56,638.

33. REPPE, Ann.Chem., 1955,596,91-124.

34. WALKER, U.S.P. 2.409.086 (Chem.Abstr.,1947,41,1235).

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Produits de départ.	4
1. Préparation de l'α-cyanoéthyl acroléine	5
2. Préparation des acétals de l'α-cyano-éthyl acroléine	9
3. Partie expérimentale	11
CHAPITRE II : Condensation d'aldéhydes α,β éthyléniques sur des dérivés maloniques.	21
1. Condensations	23
2. Attribution de structure aux produits obtenus	30
3. Mécanisme des condensations	38
4. Conclusion	46
5. Partie expérimentale	47

CHAPITRE III : Condensation de l'α-cyanoéthyl acroléine sur des dérivés malo-niques. 62

1. Généralités 63

2. Condensations 64

3. Conclusion 66

4. Partie expérimentale 67

CHAPITRE IV : Pyrolyse d'acétals linéaires et cycliques de l'α-cyanoéthyl acroléine. 71

1. Généralités 72

2. Appareillage de pyrolyse 76

3. Pyrolyses 78

4. Partie expérimentale 94

CONCLUSION GENERALE 102

TABLEAU RECAPITULATIF DES DERIVES NOUVEAUX 103

BIBLIOGRAPHIE 106

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse:

PHOTOCHIMIE DES DIENES CONJUGUES HOMOANNULAIRES

Strasbourg, le 26 Septembre 1968
Le Président du Jury,

G. OURISSON

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 30 Septembre 1968

Pour le Doyen, l'Assesseur,

J.BRENET